ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DER NIOBSÄURE

DIPLOM-INGENIEUR
FRIEDRICH OTT.

Elektrolytische Reduktion

der

NIOBSÄURE.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Friedrich Ott
Diplom-Ingenieur
aus **Meckenheim** (Pfalz).

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz

Tag der mündlichen Prüfung: **15. März 1911.**

München.
Buchdruckerei J. B. Grassl, Goethestrasse 12.
1911.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Hofer, unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für das mir stets bewiesene Wohlwollen sowie für die tatkräftige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Geschichtliches 1

I. TEIL.

Ausgangsmaterial 5
Reinigung des Rohmaterials 6
Darstellung des Niobchlorides 9
Eigenschaften des Niobchlorides 12
Analyse des Niobchlorides 12
Darstellung des Kaliumfluoxyniobates 14

II. TEIL.

Die elektrolytische Reduktion 15
Apparatur 15

Versuche mit Niobchlorid 20
Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Platinkathode.
a) Mit platinierter Elektrode 21
b) „ blanker „ 23
Bestimmung der Oxydationsstufe 25
Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathode 27
Bestimmung der Oxydationsstufe 31
Analyse der an der Anode gebildeten Überniobsäure 32
Reduktionsversuche in salzsaurer Lösung 34
Reduktion in konz.-salzsaurer Lösung . . . 34
1. Mit Bleikathode 35
2. „ Platinkathode 38
Bestimmung der Oxydationsstufe 39
Reduktion in verdünnt-salzsaurer Lösung mit Platinkathode 40
Bestimmung der Oxydationsstufe 41

Reduktionsversuche in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Bleikathode 42
1. Versuche mit absolutem Alkohol 42
2. „ „ 95%igem „ 42
Bestimmung der Oxydationsstufe 44

Versuche mit Natriumniobat 45
Bestimmung der Oxydationsstufe 47

Versuche mit Kaliumfluoxyniobat 49
Reduktionsversuche mit gelöstem Salz 50
Elektrolyse des geschmolzenen Salzes 52
Bestimmung der Oxydationsstufe 53

Zusammenstellung der Ergebnisse bei der elektrolytischen Reduktion 54
Einfluss der Stromdichte 56
„ des Kathodenmaterials 56
„ der Temperatur 58
„ der Niob- und Säurekonzentration . . . 58

III. TEIL

Darstellung von Verbindungen mit niederwertigem Niob 59

Versuche, das Reduktionsprodukt der salzsauren Lösung in festem Zustand zu gewinnen 59
Analyse des blauen Reduktionsproduktes . . . 62
„ „ schwarzen „ . . . 64
Eigenschaften der erhaltenen Chloride 65
Versuche, ein Niobchlorid-Alkalichlorid-Doppelsalz zu gewinnen 65
1. Aus konz.-salzsaurer Lösung 65
2. „ verdünnt „ „ 66
Darstellung eines Niobsulfat-Alkalisulfat-Doppelsalzes 67
Bestimmung der Oxydationsstufe 69
Analyse des Doppelsalzes 69

Schlussbetrachtungen 71

Zusammenfassung 73

Einleitung und Geschichtliches.

Die Forschungen über das Niob und seine Verbindungen vermögen uns bis heute noch kein klares Bild von der Valenzabstufung dieses Elementes zu geben.

Entsprechend seiner Stellung im periodischen Systeme, nach dem es der V. Gruppe angehört, liefert es Verbindungen von der Grenzform NbX_5. Der grösste Teil der bekannten Niobverbindungen gehört dieser Klasse an und die Kenntnis der Verbindungen niederwertigen Niobs ist äusserst mangelhaft.

Ausser in der fünfwertigen Form, tritt, wie man jetzt annimmt, das Niob auch vier-, drei- und zweiwertig auf.

Die einzige bekannte Verbindung der vierwertigen Stufe ist das in Säuren unlösliche Dioxyd NbO_2, das von Rose[1]) und Delafontaine[2]) beschrieben wurde.

Von den Verbindungen des dreiwertigen Niobs sind zwei auf trockenem Wege erhaltene Körper bekannt, das schwarze Trichlorid $NbCl_3$ und das bläulichschwarze Sesquioxyd Nb_2O_3. Auch auf nassem Wege ist es, wie wir weiter unten sehen werden, gelungen, zu dieser Oxydationsstufe zu gelangen.

Nach den von Delafontaine[2]) gemachten Beobachtungen scheinen die Verbindungen der zweiwertigen Stufe äusserst unbeständig zu sein. Der einzige Vertreter dieser Klasse ist das als Niobyl bezeichnete Oxyd NbO. Mit Sicherheit ist jedoch auch die Existenz dieses Körpers noch nicht bewiesen.

Ausserdem gibt es einige Reduktionsprodukte der Niobsäure von unbestimmter Natur. — Werden nämlich saure Lösungen von Niobsäure oder Alkaliniobaten mit Zink reduziert,

[1]) Pogg. Ann. 112, 475.

[2]) Arch. sc. phys. et nat. 27, 167.

so treten je nach den Versuchsbedingungen verschieden gefärbte Reduktionsprodukte auf.

Schon Wöhler[1]) beobachtete, dass schwefelsäurehaltige, aus Pyrochlor gewonnene Säure beim Behandeln mit Zink und Salzsäure eine schöne blaue, später dunkelbraun werdende Flüssigkeit gibt, aus der Ammoniak, ein braunes Oxydhydrat abscheidet.

Später fand Nordenskjöld[2]), dass die aus Euxenit erhaltene Säure mit Zink, Salz- und Schwefelsäure zu einer blauen und nach einiger Zeit zu einer dunkelolivgrünen oder schwarzen Lösung reduziert wird.

Rose[3]), der inzwischen diese Säuren als Niobsäure identifizierte und in saurer Lösung mit Zink ähnliche Färbungen bemerkte, versuchte auch, allerdings erfolglos, mit Hilfe des elektrischen Stromes eine Reduktion zu bewirken.

Blomstrand[4]) erkannte, dass bei Anwendung eines weniger positiven Metalles oder wenn die Niobsäure in unlöslicher Form vorliegt, das erste Stadium der Reduktion, die blaue Lösung oder Färbung eintritt, während bei gelöster Säure und kräftig reduzierenden Metallen das zweite Stadium, eine schwarze bzw. braune Lösung erhalten wird, in der Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag erzeugt.

Auch die Säurekonzentration und Temperatur scheinen eine wichtige Rolle bei der Reduktion zu spielen und Osborne[5]) gibt an, dass durch Zink in schwachsauren Lösungen ein blaues, in starksauren dagegen ein braunes Reduktionsprodukt entsteht. Verdünnte Lösungen in der Hitze reduziert, geben zwar zunächst Blaufärbung, die sich jedoch rasch in Braun verwandelt. Werden hierbei starke Säuren angewandt, so tritt sofort Braunfärbung ein. — Ferner konnte Osborne oft das Auftreten einer grünen Farbe beobachten, die nach ihm eine Zwischenstufe zu sein scheint, da das blaue Produkt bei der Reduktion zunächst in das grüne und schliesslich in das braune übergeht.

---

[1]) Pogg. Ann. 48, 91.
[2]) Gmelin-Kraut 2. II. 70.
[3]) Pogg. Ann. 112, 475.
[4]) Gmelin-Kraut 2. II. 70.
[5]) Am. Journ. of science [3] 30, 331.

Pennington[1]) wandte die elektrolytische Reduktion an und berichtet, dass aus einer wässerigen Lösung des Kaliumfluoxyniobates je nach der Stromdichte ein blauer oder brauner Niederschlag abgeschieden wird.

Das Auftreten dieser verschieden gefärbten Reduktionsprodukte hat zur Annahme verschiedener Zwischenoxydationsstufen des Niobs geführt und Marignac[2]) behandelte aus diesem Grunde eine salzsaure Lösung von Alkalifluoniobaten in der Hitze mit Zink, wobei er ein braunes Produkt erhielt, dessen Oxydationsstufe er mit Permanganat als $Nb_3O_5 = Nb_2O_4 \cdot NbO$ bestimmte.

Diese Oxydationsstufe kommt aber der des dreiwertigen Niobs so nahe, dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die reduzierte Lösung hauptsächlich Verbindungen des Sesquioxydes neben geringen Mengen der unveränderten fünfwertigen Stufe enthielt.

Osborne[3]) glaubt, dass bei Gegenwart von Alkalifluoriden keine vollständige Reduktion eintritt und gibt eine Methode zur quantitativen Reduktion der fünfwertigen zur dreiwertigen Stufe an: die Niobsäure wird in möglichst wenig Fluorwasserstoffsäure gelöst, diese Lösung verdampft und die Fluoride in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Zur Reduktion ist amalgamiertes Zink zu verwenden und die Operation in einer Glasflasche auszuführen, damit die Flusssäure als Fluorsilicium ausgetrieben wird. — Auf diese Weise kann das Niob auch volumetrisch durch Titration der reduzierten Lösung mit Permanganat bestimmt werden.

Von den verschieden gefärbten Reduktionsprodukten der Niobsäure scheint also nur die Oxydationsstufe der braunen Lösung mit einiger Sicherheit festgestellt zu sein. Ueber die Verbindungsstufen, die dem blauen oder grünen Reduktionsprodukt zugrunde liegen, sind wir noch völlig im Unklaren. Auch konnte bis jetzt noch keine Verbindung der tieferen Oxydationsstufen des Niobs auf nassem Wege erhalten werden.

Die dürftigen Kenntnisse der Verbindungen niederwertigen Niobs liessen ein näheres Studium der Reduktion der Niob-

[1]) Am. Soc. 18. 67.

[2]) Ann. de chim. et phys. [4] 13, 30.

[3]) Am. Journ. of science [3] 30, 331.

säure wünschenswert erscheinen und haben die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben.

Zu dieser Untersuchung schien mir die elektrolytische Reduktion der geeignete Weg zu sein, da sie gegenüber der rein chemischen Reduktion den grossen Vorzug besitzt, sich des elektrischen Stromes, eines immateriellen chemischen Reagenzes bedienen zu können, wodurch von vorneherein eine Verunreinigung des Reduktionsproduktes ausgeschlossen ist. Da man es ausserdem in der Hand hat, das Kathodenpotential stufenweise in weiten Grenzen zu verändern, ist diese Reduktionsweise auch in dieser Hinsicht der chemischen überlegen, die nur über einen verhältnismässig beschränkten Potentialbereich verfügt.

Gerade die Möglichkeit der Variation des Kathodenpotentiales konnte die Hoffnung erwecken, mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion die möglichen Oxydationsstufen des Niobs erreichen und festhalten zu können.

Die erfolgreichen Versuche, die in neuerer Zeit auf diesem Gebiete mit Vanadin- und Molybdänverbindungen ausgeführt wurden, konnten mich in dieser Auffassung nur bestärken.

Die vorliegende Arbeit befasst sich in ihrem ersten Teile mit der Reindarstellung der Niobsäure und ihrer Verarbeitung auf Niobchlorid und Kaliumfluoxyniobat, während der zweite Abschnitt die Reduktion dieser Verbindungen zu untersuchen hat. Das Studium des Reduktionsmechanismus wird hauptsächlich an Niobchlorid vorgenommen. Zu diesem Zweck wird dieses Salz in verschiedenen Lösungsmitteln unter Anwendung verschiedenen Kathodenmaterials der Elektrolyse unterworfen, zur Charakterisierung des entstehenden Reduktionsproduktes, dessen Eigenpotential und das Kathodenpotential gemessen und zur Kenntnis der Reduzierbarkeit die Stromausbeuten bestimmt. Ausserdem wird von jedem Reduktionsprodukt durch Titration mit Permanganat — bzw. Jodlösung die Oxydationsstufe festgestellt.

Im dritten Teile seien die Versuche zur Isolierung der Reduktionsprodukte bzw. einiger Doppelsalze beschrieben.

I. TEIL.

Ausgangsmaterial.

Es standen zu meiner Verfügung ungefähr 1,5 kg unreine Niobsäure, die gelegentlich früherer Arbeiten aus Samarskit gewonnen worden war. An Verunreinigungen enthielt sie Titan, Eisen, Ammoniak und Spuren von Zinn und Wolfram, dagegen war sie vollkommen frei von Tantal.

Da der Nachweis dieses Elementes neben seinem Schwesterelement, dem Niob, infolge ihrer grossen Aehnlichkeit und ihres gleichen Verhaltens gegen die meisten Reagenzien nicht einfach ist, sei an dieser Stelle angeführt, wie die Anwesenheit des Tantals und Niobs in Gemengen beider bestimmt werden kann.

Eine geringe Menge der auf diese Elemente zu prüfenden Substanz wird mit Monokaliumsulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und mit schwefliger Säure Niob und Tantal als Oxydhydrate gefällt. Der Niederschlag wird in Fluorwasserstoffsäure aufgenommen und zu dieser Lösung einige Körnchen Kaliumfluorid gegeben. Durch Kochen der Lösungen des hierdurch entstandenen Kaliumtantalfluorides wird das schwerlösliche Kaliumtantaloxyfluorid $K_4\,Ta_4\,O_5\,F_{14}$ niedergeschlagen, während sich gleichzeitig aus dem Kaliumniobfluorid das leichtlösliche Nioboxyfluorid bildet, das durch Zusatz einiger Tropfen Wasser in Lösung geht. Ist also Tantal zugegen, so muss es als Fluotantalat ungelöst zurückbleiben [1]).

Da jedoch Spuren von Tantal auf diese Weise schwer zu erkennen sind, ist es zweckmässig, sich des mikroskopischen Nachweises zu bedienen. Nach starker Verdünnung der auf

[1]) Abegg III_3, 795.

obige Weise erhaltenen Lösung der Fluorsalze wird ein Tropfen zur Verdunstung auf einen Objektträger gebracht. Bei der Besichtigung unter dem Mikroskop zeigen sich bei alleiniger Anwesenheit von Niob nur die Tafeln des Kaliumnioboxyfluorides, während die charakteristischen, spiessförmigen Kristalle des Kaliumtantaloxyfluorides nicht zu beobachten sind.

In der mir zur Verfügung stehenden Niobsäure konnte ich nach dieser Methode kein Tantal finden.

Reinigung des Rohmaterials.

Zur Reinigung der Niobsäure schmolz ich das feinpulverisierte Material mit der sechsfachen Menge Monokaliumsulfat in Platingefässen ein, kochte die erkaltete und zerkleinerte Schmelze mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällte die noch gelöste Niobsäure durch Zugabe von schwefliger Säure. Nach kurzem Aufkochen ballte sich der Niederschlag zusammen, setzte sich beim Erkalten schön zu Boden und konnte hierauf abgenutscht werden.

Die so abgeschiedene Niobsäure enthielt jedoch immer noch Eisen, Titan, Wolfram und Zinn.

Da die beiden letztgenannten Elemente nur in sehr geringer Menge vorhanden waren, genügte zu ihrer Entfernung ein Digerieren und Nachwaschen des mit etwas Ammoniak neutralisierten Niobsäurehydrates mit gelbem Schwefelammonium. Die dadurch entstandenen Sulfosalze des Zinns und Wolframs gingen in Lösung.

Infolge der Bildung von Eisensulfid nahm die Niobsäure eine dunkle Farbe an. Um sie nun auch von dieser Beimengung zu befreien, wurde sie mit warmer, schweflige Säure enthaltenden Schwefelsäure so lange ausgewaschen, bis in der Auslaugeflüssigkeit keine Eisenreaktion mehr eintrat. Bei dieser Behandlung wurde die Niobsäure wieder völlig weiss.

Nun enthielt sie als letzte Verunreinigung noch Titan, dessen Trennung aber ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Die Titansäure beeinflusst nämlich die Niobsäure in ihren Eigenschaften so sehr und ihre Entfernung ist derart schwierig, dass verschiedene Forscher eine mit jener Säure verunreinigte Niob-

bzw. Tantalsäure für neue Metallsäuren hielten. Es sei nur an die Euxenitsäure von Nordenskjöld und die Ilmenitsäure von Hermann erinnert.

Die beste Trennungsmethode würde sich nach Marignacs[1]) Angaben auf eine fraktionierte Kristallisation des Kaliumfluotitanates und Kaliumfluoxyniobates gründen, wenn sie nicht infolge des geringen Löslichkeitsunterschiedes dieser Salze zu langwierig wäre.

In neuerer Zeit hat sich auch Landecker[2]) mit der Lösung dieser schwierigen Aufgabe befasst und er gibt eine quantitative Trennungsmethode des Niobs und Titans an, die nach ihm darauf beruht, dass aus titanhaltiger Niobsäure beim Schmelzen mit Soda und Natronsalpeter ein unlösliches Titanat und nur wasserlösliches Niobat entsteht.

Ich hatte jedoch auch mit dieser Methode bei Anwendung grösserer Niobsäuremengen keine guten Erfolge und suchte daher eine für meine Verhältnisse günstigere Reinigungsweise ausfindig zu machen.

Bei Versuchen mit Niobchlorid konnte ich gelegentlich die Beobachtung machen, dass dieses, wenn ihm auch geringe Mengen Titan beigemengt sind, beim Auflösen in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen des Niobs mit Schwefelsäure doch eine vollkommen titanfreie Niobsäure lieferte. Da jedoch die Darstellung dieses Chlorides eine grössere Apparatur erfordert und ausserdem mit Schwierigkeiten verknüpft ist, würde es sich nicht lohnen, die Niobsäure auf diesem Wege zu reinigen.

Ich versuchte daher, diese Arbeitsweise auf das Fluorid zu übertragen und es gelang mir auch schliesslich, hiermit eine von Titan völlig freie Niobsäure darzustellen.

Die Ausführung dieser Methode geschieht in folgender Weise: das mit Ammonsulfid und schwefliger Säure gereinigte Niobsäurehydrat wird in einer Schale von Hartblei mit Fluorwasserstoffsäure übergossen und durch Umrühren mit einem Holzstab das Auflösen beschleunigt. Hierbei geht Niob als Pentafluorid und Titan wahrscheinlich als Titanfluoridfluor-

[1]) Journ. pr Ch. 102, 448.

[2]) Diss. München. 1909, 19.

wasserstoffsäure in Lösung. Alsdann wird solange Ammoniak zugefügt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und deutliche alkalische Reaktion eintritt. Niob und Titan fallen dabei als Ammondoppelfluoride aus. Rührt man nun diesen Niederschlag mit konzentrierter Salzsäure zu einer milchigen Flüssigkeit an und fällt mit Schwefelsäure in der Hitze, so wird nur Niobsäurehydrat niedergeschlagen, frei von Titan und eventuell noch vorhanden gewesenem Eisen.

Da die gelbe, salzsaure Lösung noch geringe Mengen von Niob enthalten kann, ist es, um Materialverluste zu vermeiden, ratsam, nochmals mit Ammoniak zu fällen, den Niederschlag in Flusssäure zu lösen und obige Operation zu wiederholen.

Die auf diese Weise gefällte Niobsäure wird abgenutscht und bis zum Verschwinden der Titan- und Eisenreaktion mit verdünnter warmer Schwefelsäure ausgewaschen.

Da die Niobsäure die Eigenschaft besitzt, einen Teil der Schwefelsäure energisch zurückzuhalten und selbst beim stärksten Erhitzen nicht wieder abzugeben, glüht man sie nach Wöhler mit Ammonkarbonat, wodurch sämtliche Schwefelsäure als Ammonsulfat verflüchtigt wird.

Nach diesen Angaben stellte ich mir in kurzer Zeit 500 Gramm vollkommen reine Niobsäure her.

Diese Säure ist in wasserfreiem Zustande ein rein weisses Pulver, das beim Erhitzen gelb wird und beim Abkühlen wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Durch starkes Glühen wird sie kristallinisch und ist dann in den starken Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure unlöslich; auch die Alkalilaugen sind ohne Einwirkung. Nur schmelzende Alkalihydroxyde, Karbonate und Bisulfate vermögen sie unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze aufzuschliessen.

Da die Dichte der Niobsäure je nach der Darstellungsweise verschiedene Werte aufweist, hielt ich es für interessant, auch das von mir gewonnene Produkt in dieser Hinsicht zu untersuchen. So wird z. B. für die aus der Kaliumbisulfatschmelze erhaltene Säure eine Dichte von 4,37—4,46 und für die durch Rösten des Ammonfluoxyniobates gewonnene eine solche von 4,51—4,53 angegeben[1]).

[1]) Abegg III_3, 382.

Ich bestimmte die Dichte des geglühten und feinpulverisierten Materials mit dem Muthmannschen Pyknometer und erhielt folgende Werte:

	I	II
Pyknom. leer	11,3616 g	11,3616 g
Pyknom. + Nb_2O_5	12,8527 g	12,8561 g
Nb_2O_5	1,4911 g	1,4945 g
Pyknom. + Nb_2O_5 + Wasser	22,5034 g	22,5059 g
Volumen des Pyknom.	9,9836 cm^3	9,9836 cm^3
Temperatur	20^0	20^0
Gewicht des verdrängten Wassers	0,3324 g	0,3333 g
	d = 4,4859	d = 4,4839

Mittelwert: d = 4,4849.

Dieser Wert liegt also ungefähr in der Mitte der oben für die Dichte der Niobsäure angeführten Zahlen.

Darstellung des Niobchlorides.

Da die Niobsäure in keiner Säure löslich ist, war ich gezwungen, sie auf lösliche Niobsalze zu verarbeiten, von denen zunächst die Gewinnung des Chlorides beschrieben sei.

Niobpentachlorid entsteht, wenn über mit Kohle reduzierte Niobsäure bei 200^0 ein Chlorstrom geleitet wird. Gleichzeitig bildet sich auch Nioboxychlorid.

Bei seiner Darstellung verfuhr ich im wesentlichen in der von Rose[1]) angegebenen Weise.

20 Gramm der feinpulverisierten Niobsäure werden mit der vierfachen Menge Zuckerkohle innig gemischt und im Windofen ungefähr zwei Stunden geglüht. Hierbei wird die Niobsäure reduziert und es bilden sich nach St. Claire-Deville[2]) Verbindungen des Niobs mit Kohlenstoff und Stickstoff. Diese Reduktionsprodukte werden noch warm in eine schwer schmelzbare Glasröhre von 1,30 Meter Länge und 25 mm lichter Weite eingefüllt und zwar so, dass ein Drittel

[1]) Pogg. Ann. 90, 465 (1853).

[2]) Compt. rend. 66, 180 (1868)
Encycl. chim. de Fremy III_7, 19.

der Röhre leer bleibt. Dieser Teil steht mit einer Trockenflasche in Verbindung, während das andere Rohrende an eine Kohlensäurebombe und einen Chlorentwicklungsapparat derart angeschlossen ist, dass abwechselnd Kohlendioxyd oder Chlor durchgeleitet werden kann. Es dürfen nur vollkommen trockene Gase zur Anwendung gelangen, weshalb sie durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet werden müssen.

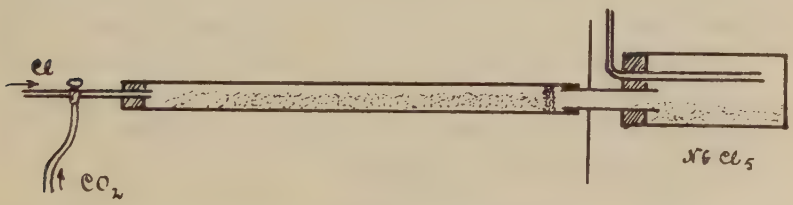
Bei der Gewinnung des Niobchlorides ist nämlich die grösste Sorgfalt auf Entfernung aller Luft und Feuchtigkeit zu legen. Jene verursacht die Bildung des Oxychlorides, das Verstopfungen der Röhre herbeiführen kann, während Wasser das gebildete Chlorid ausserordentlich rasch in Niobsäure und Chlorwasserstoff zersetzt.

Wird der Versuch begonnen, dann verdrängt man durch einen raschen Kohlensäurestrom sämtliche Luft der Röhre und glüht diese hierauf auf einem Verbrennungsofen aus. Ist nun auch die Feuchtigkeit völlig entfernt, dann lässt man sie unter fortwährendem Durchleiten von Kohlendioxyd erkalten und schaltet schliesslich den Chlorentwicklungsapparat ein, nachdem vorher schon aus allen seinen Teilen die Luft durch Chlor ausgetrieben war. Erscheint nun die Röhre und die an sie angeschlossene Trocknungsvorlage intensiv gelbgrün, d. h. ist alles Kohlendioxyd durch Chlor ersetzt, dann wird das Reduktionsprodukt allmählich auf 200° erhitzt. Die Einwirkung des Chlors muss bei einer Temperatur erfolgen, die nicht über den Siedepunkt des Niobchlorides (240°) steigt, da sonst die Bildung des Oxychlorides begünstigt würde. Das Chlor wird von dem Gemisch aufgenommen. Hört die Absorption auf, was ungefähr in einer Stunde der Fall ist, dann wird höher erhitzt und ein stärkerer Chlorstrom durchgeleitet. Die Temperatur darf jedoch auch hier 400° nicht überschreiten, um eventuell gebildetes Oxychlorid nicht zur Sublimation zu bringen.

Der übergehende Niobchloriddampf verdichtet sich in dem kalten leeren Teile der Röhre zu gelben, nadelförmigen Kristallen. Ist gleichzeitig Oxychlorid entstanden und übersublimiert, so erteilt es, da es von rein weisser Farbe ist, dem Chlorid einen helleren Ton bzw. durchsetzt es in weissen Massen.

Die Darstellung des Niobchlorides ist keineswegs leicht und nur bei Einhaltung aller oben angeführten Vorsichtsmassregeln gelingt es, ein von Oxychlorid und Niobsäure möglichst freies Produkt zu erhalten.

Da die Glasröhren mit solch grossem Durchmesser wie die obige selbst bei vorsichtiger Erwärmung leicht zerspringen und man ausserdem, da ein Drittel der Röhre unangefüllt bleiben muss, keine grossen Mengen von Niobchlorid in einer einzigen Operation darstellen kann, ersetzte ich sie durch eine Porzellanröhre, an die eine Vorlage zur Aufnahme des überdestillierenden Chlorides angeschlossen war. Das von mir angewandte Porzellanrohr war 1 m lang und hatte eine lichte Weite von 30 mm. Es konnte gut das Reduktionsprodukt von 30—35 Gramm Niobsäure mit der entsprechenden Menge Kohle aufnehmen. Ein kurzes ca. 10 cm langes Glasrohr von 28 mm äusserem Durchmesser war mit in Wasserglas getränktem Asbest gegen das Porzellanrohr abgedichtet und stellte Verbindung mit einem Glaszylinder von 15 cm Länge und 62 mm lichter Weite her. Dieser diente als Vorlage für das übergehende Chlorid und die Luftkühlung genügte vollständig zu dessen Verdichtung. Ein Gasabzugsrohr, das nahezu bis an den Boden des Zylinders reichte, war verbunden mit einer Trockenflasche und einem Absorptionsgefäss für Chlor. (Skizze 1.)



Die mit Wasserglas und Asbest hergestellte Abdichtung war völlig gasdicht und gestattete auch ein Erhitzen der Verbindungsstelle, was zur Vermeidung einer Verstopfung unbedingt nötig ist. Eine auf dem Glasrohr sitzende Asbestplatte schützte den Glaszylinder vor zu hoher Erwärmung.

Das abwechselnde Zuleiten von Kohlendioxyd und Chlor wurde durch einen Dreiweghahn bewirkt, der mit einem Kork am vorderen Ende der Porzellanröhre befestigt war. Diese

Anordnung hat gegenüber der Benützung einer Glasröhre den weiteren Vorteil, dass der Niobchloriddampf sich in einer eigenen Vorlage verdichtet, die nach Beendigung des Versuches nur weggenommen und verschlossen zu werden braucht. Dadurch ist die Gefahr einer Zersetzung des Chlorides durch Luftfeuchtigkeit viel geringer, wie bei Anwendung einer Glasröhre, aus der das Chlorid erst herausgekratzt werden muss. Ausserdem ist auch eine Verunreinigung durch Kohlenstaub nicht so leicht möglich.

Eigenschaften des Niobchlorides.

Das Niobpentachlorid bildet gelbe, nadelförmige Kristalle, die nach Deville und Trost[1]) einen Schmelzpunkt von 194° und einen Siedepunkt von 240,5° besitzen. Es ist in Aether, Alkohol und Chloroform löslich. An der Luft unterliegt es der Zersetzung durch Feuchtigkeit und bildet daher dicke Nebel von Chlorwasserstoff. Durch Wasser wird es vollkommen in Niobsäure und Chlorwasserstoff verwandelt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffentwicklung auf. Beim Verdünnen einer solchen Lösung mit Wasser tritt bald Hydrolyse ein und der grösste Teil des Niobs scheidet sich als Oxydhydrat aus. Auch von konzentrierter Salzsäure wird Niobchlorid gelöst, doch schon beim Kochen beginnt die Hydrolyse unter Abscheidung von Niobsäure. Wird diese von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, dann kann sie durch Wasserzusatz vollkommen in Lösung gebracht werden. Die Niobsäure zeigt also hier ein der Zinnsäure ähnliches Verhalten.

Analyse des Niobchlorides.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Niobchlorides ist seine Analyse mit Schwierigkeiten verbunden. Sie wurde mit einigen Abänderungen nach der von Joly[2]) angegebenen Methode ausgeführt.

---

[1]) Compt. rend. 56, 891 (1863).
Ann. chim. et phys. [4] 8, 46.

[2]) Encycl. de Fremy III_7, 36.

Ich nahm die Zersetzung des abgewogenen Chlorides mit ammoniakhaltigem Wasser in einem ungefähr 50 ccm fassenden, mit Glasstöpsel versehenen Wägegläschen vor, spülte hierauf den Inhalt in ein Becherglas und gab Ammoniak in geringem Ueberschuss zu. Nachdem sich durch Erwärmen die Niobsäure völlig ausgeschieden hatte, wurde sie auf einem Filter gesammelt und mit einprozentigem Ammoniak ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Bei längerem Auswaschen mit einer reinen Ammoniaklösung wird jedoch die Niobsäure zum Teil kolloidal gelöst. Um dies zu verhindern, gab ich der Auswaschflüssigkeit stets einige Tropfen einer Säure, in diesem Falle Salpetersäure, zu. Wie bei vielen Kolloiden kann auch bei dem Niobsäurehydrat der Hydrosolbildung durch die Gegenwart einer geringen Salzmenge vorgebeugt werden.

Das getrocknete Filter wurde in einen gewogenen Porzellantiegel verascht, die Niobsäure stark geglüht und nach dem Erkalten ihr Gewicht bestimmt.

Im Filtrat wurde das Chlor in üblicher Weise als Chlorsilber gefällt und als solches zur Wägung gebracht.

Das Ergebnis der Analysen war folgendes:

	Analyse I	Analyse II
Angew. $Nb\,Cl_5$	0,3650 g	0,4500 g
Gefunden Nb_2O_5	0,1798 g	0,2218 g
Hieraus Nb	0,1259 g	0,1554 g
Niob in %	34,49	34,53
Gefunden Ag Cl	0,9522 g	1,1733 g
Hieraus Cl	0,2355 g	0,2902 g
Chlor in %	64,52	64,48

Mittelwert: 34,51 % Nb
64,50 % Cl
Summa: 99,01 %

Die Differenz von 0,99 % ist auf einen Gehalt an Sauerstoff zurückzuführen, der sowohl durch Oxychlorid wie durch Niobsäure verursacht werden konnte.

Darstellung des Kaliumfluoxyniobates.

Zur Gewinnung dieses Salzes wurde die Niobsäure mit Monokaliumsulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht und das Niobsäurehydrat mit Schwefelsäure und schwefliger Säure in der Hitze gefällt. Den Niederschlag löste ich unter Erwärmen in Flusssäure auf und gab zur heissen Lösung die berechnete Menge Fluorkalium, wobei sich das Fluoxyniobat sofort ausschied.

Nach Abegg[1]) löst sich ein Teil des Salzes in 12,5 bis 13 Teilen Wasser bei 17 bis 21°; in heissem Wasser ist es jedoch bedeutend löslicher und kann daraus gut umkristallisiert werden. Hierbei erhält man es in schönen, dünnen Blättchen, die nach dem Trocknen Perlmutterglanz annehmen.

Bei 100° verliert es alles Wasser und kann dann ohne Veränderung bei Rotglut geschmolzen werden.

---

[1]) Abegg III_3, 818.

II. TEIL.

Die elektrolytische Reduktion.

Apparatur.

Der für die folgenden Reduktionsversuche dienende Apparat, dessen Aufbau aus Skizze II zu ersehen ist, steht im hiesigen elektrochemischen Laboratorium in mehrfacher Verwendung.

Das Elektrolysiergefäss, ein starkwandiger Glaszylinder von 15 cm Höhe und 60 mm innerem Durchmesser dient als Kathodenraum. Ein auf demselben sitzender Gummistopfen hat fünf Bohrungen, von denen die in seiner Mitte angebrachte den gasdicht aufgesetzten Rührer trägt. Durch die anderen im Kreise angeordneten Oeffnungen führen ein Thermometer, ein T-Rohr für die gasdichte Zuleitung zur Kathode und Entnahme des kathodisch entstandenen Wasserstoffes, dann ein Heberrohr für das Hilfselektrodengefäss und ein Glasrohr zur elektrolytischen Verbindung der Normalelektrode mit der Elektrolysierflüssigkeit.

Die Anode, ein kleines Platinblech, ist in einer Pukallzelle untergebracht, die ausser dem Zweck als Diaphragma zu dienen noch das Durchmischen der Kathodenflüssigkeit zu bewirken hat. Aus diesem Grunde ist die Tonzelle mit einem Gummistöpsel an ein mit dem Rührwerk in Verbindung stehendes Glasrohr a befestigt, durch das gleichzeitig der Zuleitungsdraht zur Anode geht.

Um dieses rotierende Glasrohr gasdicht einzuführen, ist es mit einem etwas weiteren Rohrstück b umgeben, das von den Gummistopfen c und d gehalten wird. Auf diesem sitzt ein mit mehreren Rohransätzen versehenes Glasgefäss e. Inner-

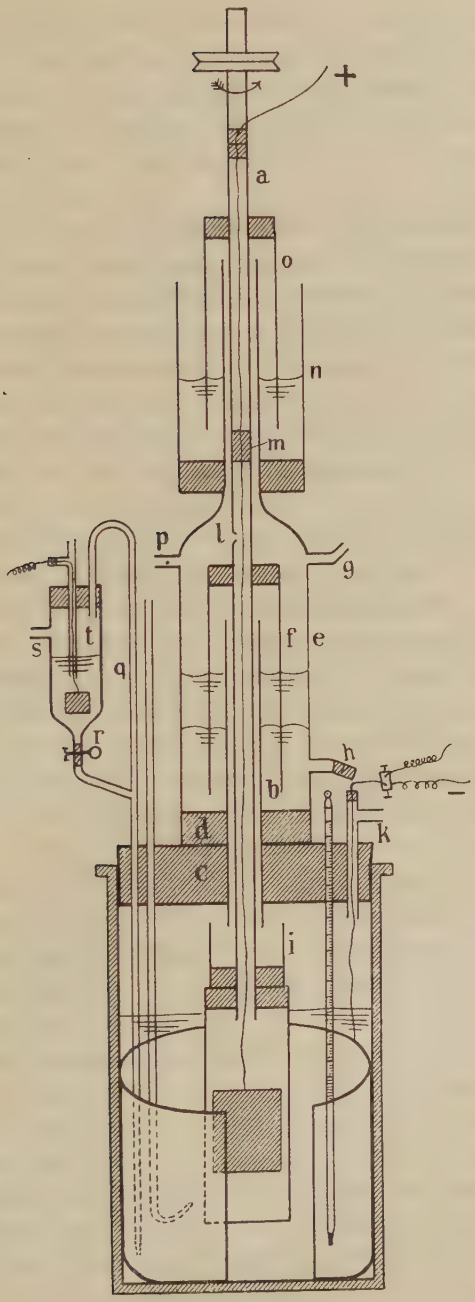
halb desselben wird vom Rührer ein Glasrohr f mit einem Gummistöpsel derart getragen, dass es nach unten offen ist und das Rohr b teilweise umschliesst. In den Raum zwischen b und e kommt als Abschlussflüssigkeit Quecksilber, das bei g eingefüllt und bei h abgelassen werden kann. Um dieses Metall der Einwirkung des Chlors zu entziehen, ist es mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit überschichtet. Einer Verunreinigung der Kathodenflüssigkeit durch eventuelles Uebersteigen dieser Lösung über das Rohr b wird durch ein unterhalb desselben am Rührer sitzendes Auffangegefäss i vorgebeugt.

Der kathodisch entwickelte Wasserstoff kann jetzt nur durch den offenen Schenkel des T-Rohres k austreten, der mit einer Eudiometerröhre in Verbindung steht.

Das an der Anode entstehende Gas entweicht durch eine Oeffnung l des Rohres a, die oberhalb f angebracht ist. Um das bei Anwendung salzsaurer Lösungen hier auftretende Chlor unschädlich zu machen, ist eine zweite Abdichtung notwendig. Zu diesem Zweck wird über der erwähnten Oeffnung in das Rohr a ein Gummistöpsel m eingesetzt, durch den der von der Anode kommende Platindraht führt. Da das Chlor nur bis zu diesem Stöpsel aufsteigen kann, ist ein dicht über demselben an den Platindraht angelöteter Kupferdraht der Einwirkung dieses Gases entzogen. Damit jedoch das Chlor nicht in die Luft entweichen kann, ist das Glasgefäss e in seinem oberen Teile zu einem Rohr ausgezogen, sodass sich der Rührer gerade in demselben bewegen kann. An der Verjüngungsstelle sitzt auf einem Gummistöpsel ein weites Glasrohr n, das mit Wasser gefüllt ist. In diese Flüssigkeit taucht mit seinem abwärts gerichteten offenen Ende ein zweites Glasrohr, welches oberhalb des Rohrendes von e an dem Rührer mit einem Gummistöpsel befestigt ist. Hierdurch ist ein Entweichen des Chlors nach oben unmöglich gemacht. Ein an dem oberen Ende des breiten Teiles von e angesetztes kurzes Glasrohr p gestattet ein Absaugen dieses Gases, das durch bei g eintretende Luft verdünnt wird, durch eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte Absorptionsflasche.

Als Kathodenmaterial wurde sowohl Blei als Platin benützt; andere Metalle kamen wegen ihrer Löslichkeit in

Skizze II.



den zur Verwendung gelangenden starken Säuren nicht in Betracht. Die Bleikathode hatte eine Oberfläche von 1 qdcm, während die Platinelektrode eine solche von 50 qcm besass. Da jedoch ein Platinnetz benützt wurde, konnte als wirksame Oberfläche für diese Elektrode ebenfalls 1 qdcm angenommen werden.

Zur Bestimmung der Potentiale benützte ich die Poggendorf-Ostwaldsche Kompensationsmethode, wobei das Ostwaldsche Kapillarelektrometer als Nullinstrument diente. Als Bezugselektrode wurde beim Arbeiten mit salzsauren Lösungen eine $\frac{n}{10}$-Kalomelelektrode, bei schwefelsauren eine Merkurosulfatelektrode in $\frac{n}{1}$-Schwefelsäure angewandt.

Im folgenden sind die für die Einzelpotentiale angegebenen Werte auf die Normalwasserstoffelektrode als theoretischen Nullwert bzw. auf die $\frac{n}{10}$-Kalomelelektrode $= -0{,}335$ Volt und die $\frac{n}{1}$-Merkurosulfatelektrode $= -0{,}692$ Volt als praktischen Vergleichswert bezogen. Als Vorzeichen des Potentiales ist stets das der Lösung gewählt worden.

Die Hilfselektrode bekam eine von der gewöhnlichen abweichende Form und wurde, um die Messungen möglichst unbeeinflusst vom Arbeitsstrom ausführen zu können, ausserhalb des Elektrolysiergefässes angeordnet. Durch Ansaugen bei s wird die Flüssigkeit durch das zu einer Kapillare angezogene Heberrohr q in das Hilfselektrodengefäss t eingefüllt. Mit dem Aufhören des Saugens unterbricht sich die Flüssigkeitssäule, die noch im Rohre befindliche Flüssigkeit läuft in das Elektrolysiergefäss zurück und es besteht somit keine leitende Verbindung mit der stromdurchflossenen Lösung. Ist die Messung ausgeführt, dann kann die Flüssigkeit durch den Quetschhahn bei r abgelassen werden. Als Elektrode diente ein kleines blankes Platinplättchen, da sich hieran die Potentiale leicht einstellten.

Um das Eigenpotential der Lösung sowohl wie das Kathodenmaterial bequem messen zu können, tauchte die Bezugselektrode mit ihrem Ansatzrohr ständig in ein mit der gleichen Flüssigkeit wie diese gefülltes Becherglas. Durch ein kleines T-Rohr, dessen beide rechtwinklig nach abwärts gebogene Enden um ein Auslaufen der Flüssigkeit zu ver-

meiden, hakenförmig nach oben gerichtet waren, konnte abwechselnd Verbindung mit zwei weiteren Bechergläsern hergestellt werden. Diese enthielten dieselbe Flüssigkeit wie die Normalelektrode und nahmen je einen Schenkel zweier rechtwinklig umgebogenen T-Rohre auf.

Das eine dieser Rohre war zur Bestimmung des Eigenpotentiales der Lösung mit dem freien Ende an ein auf dem Hilfselektrodengefäss sitzendes T-Stück angeschlossen, das an dem in die Flüssigkeit tauchenden Ende zu einer Spitze ausgezogen war und in dem anderen Schenkel gasdicht den von der Hilfselektrode zum Kompensationsapparat führenden Verbindungsdraht trug.

Zur Messung des Kathodenpotentiales wurde das zweite T-Rohr an eine in die Elektrolysierflüssigkeit reichende Glasröhre angeschlossen, die mit einer schräg nach oben gerichteten Kapillare versehen war. Diese Form wurde gewählt, um ein Eindringen von Gasblasen in die Kapillare zu verhindern und ein dichtes Anliegen derselben an die Kathode zu bewirken. Durch eine entsprechende Drehung konnte ich bei jeder Messung die Kapillarspitze fest an die Elektrode drücken, sodass eine Potentialsteigerung infolge Flüssigkeitswiderstandes möglichst vermieden wurde.

Um ein Auslaufen der Flüssigkeiten sowohl wie ihre Diffusion zu verhindern, waren die T-Röhren mit Glashähnen versehen.

Die von der Hilfselektrode bzw. von der Kathode zum Kompensationsapparat führenden Verbindungsdrähte wurden an einen Umschalter angeschlossen, sodass abwechselnd das Eigenpotential der Lösung oder das Kathodenpotential gemessen werden konnte.

Die Stromausbeutemessungen wurden mit dem Knallgasvoltameter ausgeführt. Den zur Reduktion benützten Wasserstoff bzw. die Stromausbeute erhält man durch Vergleich des unverbraucht entweichenden Wasserstoffes mit der Menge Knallgas, die ein in den gleichen Stromkreis eingeschaltetes Voltameter in der gleichen Zeit entwickelt.

Versuche mit Niobchlorid.

In dem Niobchlorid sind die fünf Valenzen des Niobs durch fünf negative Chloratome gesättigt und wir haben es demnach mit einer salzartigen Verbindung zu tun. Dennoch zeigt das Niob keine Neigung als fünfwertiges Kation aufzutreten. Will man das Niobchlorid in Wasser lösen, so tritt sofort vollständige Hydrolyse bis zu Niobsäure ein.

Schon hieraus ist zu ersehen — und die späteren Versuche haben es bewiesen — dass zur Reduktion saurer Nioblösungen stets eine Wasserstoffentwicklung notwendig ist. Wir haben es hier nicht mit einer rein elektrolytischen Ladungsänderung zu tun, sondern mit einer wirklichen Reduktion der fünfwertigen Niobverbindung durch den primär an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoff.

Während die Ladungsänderung d. h. die Wechselwirkung der Wasserstoffionen mit den Ionen des Depolarisators ausserordentlich schnell verläuft, vollzieht sich die elektrolytische Reduktion im engeren Sinne, wie bereits Haber[1]) erkannte, mit nur endlicher Geschwindigkeit. Diese wird um so grösser sein, je höher der Druck ist, unter welchem der zur Entladung gelangende Wasserstoff steht. Einen Einblick in die Höhe dieses Wasserstoffdruckes gewährt das an der Kathode herrschende Potential. Je höher dieses ist, desto grösser wird auch die Reduktionsenergie des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffes sein.

Soll eine möglichst weitgehende Reduktion erzielt werden, dann wird man darnach streben, das Kathodenpotential zu erhöhen. Zwei Wege stehen zur Erreichung dieses Zieles offen. Einmal kann man durch Vergrösserung der Stromdichte eine gewisse, wenn auch nur geringe Steigerung jenes Potentiales erreichen. Das zweite, weit wirksamere Mittel, eine Erhöhung dieses Potentiales zu bewirken, gründet sich auf die Tatsache, dass an verschiedenen Metallen, wie Blei, Quecksilber, Zinn, Cadmium u. s. w. die elektrolytische Wasserstoffentwicklung einer gewissen Ueberspannung bedarf, die bei Blei in Schwefel-

[1]) Z. Elektroch. 7. 309.

säure bis zu einem Betrage von ca. 1,3 Volt steigen und bei zunehmender Stromdichte einen noch etwas höheren Wert erreichen kann.

Auf Grund dieser Ueberlegungen glaubte ich nun, in den folgenden Reduktionsversuchen durch entsprechende Veränderung des Kathodenpotentiales die verschiedenen Oxydationsstufen des Niobs zu erhalten.

Es werden nun zunächst Versuche mit einem Kathodenmaterial angestellt, das nur eine geringe Ueberspannung für Wasserstoff besitzt.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Platinkathode.

a) Mit platinierter Elektrode.

4,5 g Niobchlorid wurden in 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Erhitzen aufgelöst und die Lösung vorsichtig mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Auf diese Weise erhielt ich eine schwefelsaure Nioblösung, die in Bezug auf Niob 1 %-ig und auf Schwefelsäure 80 %-ig war. Nach dem Erkalten unterwarf ich diese Nioblösung der Elektrolyse, wobei eine platinierte Platinkathode zur Anwendung gelangte.

An diesem Material erfolgt bekanntlich die elektrolytische Wasserstoffentwicklung mit nur sehr geringer Ueberspannung und das Kathodenpotential kann daher nur einen geringen Betrag erreichen.

Als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure.

In nachstehender Tabelle sei das Resultat zweier Versuche zusammengestellt, wobei als Normalelektrode die $\frac{n}{1}$-Merkurosulfatelektrode zur Potentialmessung diente.

1. Versuch:

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,482		Vor Stromschluss
		0,1	— 0,073	— 0,482		Bei „
1 Std. 15 Min.		0,1	— 0,010	— 0,472	37,0	Nach „
2 „		0,1	+ 0,001	— 0,472	13,8	
3 „ 15 „		0,1	0,043	— 0,451	23,2	
4 „ 15 „		0,1	0,043	— 0,451	6,4	
5 „ 15 „		0,1	0,043	— 0,451	2,0	
6 „ 15 „		0,1	0.043	— 0,451	0	

2. Versuch:

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,482		Vor Stromschluss
		0,5	0,045	— 0,482		Bei „
15 Min.		0,5	0,055	— 0,472	13,3	Nach „
25 „		0,5	0,055	— 0,472	9,0	
1 Std. 15 „		1,0	0,088	— 0,472	3,3	
2 „ 35 „		1,5	0,138	— 0,472	0	
3 „ 30 „		2	0,158	— 0,472	0	
5 „ 30 „		3	0,218	— 0,442	3,3	Anodenflüssigkeit
7 „ 30 „		3	0,218	— 0,442	0	erneuert

Bei Betrachtung dieser Tabellen fällt sofort das verhältnismässig niedrige Eigenpotential der Nioblösung auf, das nur — 0,482 Volt beträgt. Es geht daraus hervor, dass die Niobsäure nicht als ein Oxydationsmittel angesehen werden kann.

Während der Elektrolyse ändert sich das Potential ausserordentlich wenig. Es steigt zwar zu positiveren Werten an, doch ist der Unterschied zu Beginn und Ende der Elektrolyse bei dem ersten Versuch nur etwa 0,03 und beim 2. Versuch 0,04 Volt. Diese Beträge sind so winzig, dass eine nennenswerte Reduktion der Nioblösung nicht eingetreten sein kann.

Es sind auch die Stromausbeuten während der Elektrolyse sehr klein. Beim ersten Versuch konnte zwar mit 0,1 Amp/dcm² eine Stromausbeute von 37 % erzielt werden, aber dieselbe nimmt sehr rasch ab und sinkt bald zu Werten herunter, die kaum einige Prozent betragen.

Dass die Reduktion so schlecht vor sich geht, ist natürlich eine Folge des ausserordentlich kleinen Kathodenpotentiales, das nur um 0,4—0,5 Volt von dem des Eigenpotentiales verschieden ist. Beim ersten Versuch mit 0,1 Amp/dcm² Stromdichte wird das Kathodenpotential im Verlauf der Elektrolyse nur um 0,116 Volt positiver. Bei Steigerung der Stromdichte auf 3 Amp/dcm² tritt allerdings ein Potentialanstieg

von 0,291 Volt ein, aber auch hier ohne nennenswerten Einfluss auf den Verlauf der Reduktion. Gerade in dem letzten Falle zeigt sich, dass die Stromausbeuten sehr gering sind und rasch auf 0 heruntergehen. Es ist also der an platiniertem Platin unter hohem Druck entweichende Wasserstoff noch weniger zur Reduktion geeignet.

Trotzdem der erste Versuch 6 Std. 15 Min. und der zweite sogar 7 Std. 30 Min. dauerte, nahm die Lösung nur eine ganz schwach bläuliche Farbe an, ein Zeichen unvollständiger Reduktion.

Es ist bemerkenswert, dass bei Anwendung höherer Stromdichten starke Wanderung des Niobs in den Anodenraum und gleichzeitig kräftige Ozonentwicklung eintritt, sodass sämtliches in die Tonzelle gelangende Niob zu Ueberniobsäure oxydiert wird. Bei langer Elektrolysendauer erwies sich diese Ueberniobsäure oft sehr nachteilig für den Reduktionsverlauf. Dadurch, dass sie in den Kathodenraum hineindiffundierte, wurde ein Teil des Reduktionsproduktes wieder oxydiert. Dies zeigt sich auch bei Erneuerung der Anodenflüssigkeit durch frische Schwefelsäure, da nun die Eigenpotentiale stärker positiv wurden als vorher.

Da die Reduktion am platiniertem Platin so gut wie ausblieb, sollte für die nächsten Versuche ein Material mit etwas grösserer Ueberspannung gewählt werden.

b) Mit blanker Platinelektrode.

Es wurde nun der Reduktionsvorgang an einer Niobiösung von der gleichen Konzentration wie früher und unter denselben Versuchsbedingungen studiert, bei Anwendung eines blanken Platinnetzes anstelle des mit Platinschwarz überzogenen Bleches.

Die Platinelektrode wurde für jeden Versuch sorgfältig gereinigt, zu welchem Zweck sie zuerst mit Salpetersäure, dann mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgekocht, mit Wasser abgespült und schliesslich ausgeglüht wurde. Nur durch diese Behandlungsweise konnte eine befriedigende Reduktion erzielt werden.

Wie sich nun dieses Material zur Reduktion eignet, zeigt die folgende Zusammenstellung:

1. Versuch.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,482		Vor Stromschluss
		0,1	0,148	— 0,482		Bei „
1 Std.		0,1	0,148	— 0,451	23,2	Nach „
1 „ 10 Min.		0,5	0,188	— 0,440	45,0	
1 „ 30 „		1,0	0,258	— 0,432	10,7	Anodenflüssigkeit
2 „		1,0	0,278	— 0,382	40,0	erneuert
2 „ 15 „		1,0	0,278	— 0,352	40,0	
3 „	22°	1,0	0,278	— 0,272	28,2	
4 „ 15 „		1,0	0,288	— 0,182	26,0	
5 „ 15 „		1,0	0,288	— 0,142	20,2	Ueber Nacht unter-
5 „ 45 „		1,0	0,278	— 0,252	32,0	brochen
6 „		1,0	0,278	— 0,182	25,0	
6 „ 45 „		1,0	0,278	— 0,132	22,2	
7 „ 30 „		1,0	0,278	— 0,102	18,0	
8 „ 30 „		1,0	0,278	— 0,052	8,4	
9 „		1,0	0,278	— 0,042	4,1	
9 „ 45 „		1,0	0,278	— 0,032	0	
10 „ 15 „		1,0	0,278	— 0,032	0	

2. Versuch.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	21°			— 0,482		Vor Stromschluss
		3,0	0,328	— 0,482		Bei „
30 Min.			0,338	— 0,442	15,0	Nach „
1 Std. 30 „			0,338	— 0,372	12,5	
1 „ 45 „			0,338	— 0,312	11,1	
2 „ 15 „			0,338	— 0,202	8,2	
3 „ 30 „			0,338	— 0,112	6,1	
3 „ 45 „			0,338	— 0,072	5,5	
4 „			0,338	— 0,052	4,6	
4 „ 15 „			0,338	— 0,052	2,0	
4 „ 30 „			0,338	— 0,032	0	
4 „ 45 „			0,338	— 0,032	0	

Das Kathodenpotential erreicht also bei Anwendung einer blanken Platinelektrode statt einer platinierten einen um rund 0,1 Volt höher liegenden Wert. Infolgedessen ist die Reduktion eine lebhaftere und nach einigen Minuten hat die Lösung tiefblaue Farbe angenommen. Natürlich wurde auch ein positiveres Eigenpotential erhalten. Während früher ein solches von nur — 0,443 Volt gemessen werden konnte, wurde jetzt ein Potential $\varepsilon_h = -0{,}032$ Volt erzielt.

Für die Erlangung dieses Potentiales ist es gleichgültig, ob mit einer Stromdichte von 1 oder 3 Amp/dcm² gearbeitet wird, was seinen Grund darin hat, dass mit steigender Stromdichte das Kathodenpotential sich nur um den geringen Betrag von 0,06 Volt erhöht.

Beim ersten Versuch wurde die Stromdichte von 0,1 bis 1,0 Amp/dcm² gesteigert und es mussten bis zur Stromausbeute O $9\,^1/_4$ Amp/Std. aufgewandt werden. Der zweite Versuch, den ich mit einer konstanten Stromdichte von 3 Amp/dcm² ausführte, beanspruchte $14\,^1/_4$ Amp/Std. Die Ursache dieses Mehraufwandes von 5 Amp/Std. liegt in dem Sinken der Stromausbeute mit steigender Stromdichte. Während dort eine maximale Ausbeute von 45% erreicht wurde, betrug sie hier nur mehr 15%.

Die Beendigung der Reduktion, die an der Konstanz des Eigenpotentiales der Nioblösung sowohl wie daran erkannt werden konnte, dass keine Stromausnützung mehr zu beobachten war, wurde auch durch Titration mit Permanganat festgestellt. Zwei Proben der Lösung, von denen die erste eine halbe Stunde vor, die andere bei Beendigung des Versuches entnommen wurde, verbrauchten die gleiche Menge Permanganatlösung.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

Die Oxydationsstufe des vorliegenden Reduktionsproduktes ergibt sich aus dem atomistischen Verhältnis des Niobs zum Sauerstoff. Zu dessen Feststellung war eine Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Niob sowohl, wie der Menge Permanganat nötig, die zu ihrer Oxydation verbraucht wurde.

1. Niobbestimmung.

20 ccm der reduzierten Nioblösung wurden mit Perhydrol oxydiert und solange unter Erwärmen schweflige Säure zugegeben, bis der Niederschlag sich zusammenballte und die milchige Flüssigkeit sich klärte. Das ausgeschiedene Niobsäurehydrat wurde durch Auswaschen mit einprozentigem Ammoniak von anhaftender schwefliger Säure und Schwefelsäure befreit, dann getrocknet, geglüht und gewogen.

Analyse I	Gefunden	0,1890 g Nb_2O_5
Analyse II	„	0,1890 g Nb_2O_5
	Mittelwert	0,1885 g Nb_2O_5
In 10 ccm der Lösung sind demnach		0,0943 g Nb_2O_5
		= 0,0660 g Nb.

2. Bestimmung des Sauerstoffverbrauches bei der Oxydation.

20 ccm der Nioblösung wurden mit Permanganatlösung oxydiert, die in 1 ccm 1 mg aktiven Sauerstoff enthielt.

Es sei hier bemerkt, dass sämtliche Titrationen wegen der leichten Oxydierbarkeit der reduzierten Nioblösungen in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurden.

Zur Oxydation verbraucht: 0,8 ccm K Mn O_4 – Lsg.
10 ccm verbrauchen dann: 0,4 ccm K Mn O_4 – Lsg. = 0,0004 g O

Da in 0,0943 g Nb_2O_5 0,02825 g O vorhanden sind, bei der Titration mit Permanganat aber 0,0004 g O zur Ueberführung der reduzierten Nioblösung in Nb_2O_5 verbraucht wurden, muss die vorliegende Oxydationsstufe (0,02825 – 0,0004) = 0,02785 g O enthalten.

Dieser Sauerstoffgehalt entspricht einem Oxyd von der empirischen Formel $Nb_3O_7 = Nb_2^{V}O_5 \cdot Nb^{IV}O_2$.

Es lässt sich natürlich auf Grund dieser Analyse nicht feststellen, ob sich in der Nioblösung ein Gleichgewichtszustand zwischen fünf- und vierwertiger Stufe ausgebildet hat oder ob hier eine molekulare Verbindung vorliegt, in der sowohl vier- als fünfwertiges Niob auftritt. Der definitive Entscheid kann erst dann erbracht werden, wenn es gelingt, das Reduktionsprodukt in fester Form abzuscheiden und der Analyse zu unterwerfen.

Ich habe verschiedene Versuche in dieser Hinsicht unternommen, sie führten jedoch alle wegen der ausserordentlichen Oxydierbarkeit der reduzierten Lösung zu keinem positiven Resultat. Es ist diese Stufe besonders dadurch charakterisiert, dass sie mit Begierde in die Grenzform übergeht.

Die charakteristische tiefblaue Farbe, die weder der fünf- noch der vierwertigen Stufe zukommt, spricht jedoch für die Annahme einer einheitlichen Verbindungsstufe des Niobs.

Ammoniak erzeugt in der blauen Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag, der infolge Oxydation bald weiss wird.

Entsprechend dem niedrigen Eigenpotential von — 0,032 Volt, das also gegenüber Wasserstoff noch negativ ist, vermag es weder Silber noch Kupfer aus ihren Salzlösungen abzuscheiden, noch chromsaure Salze in Chromiverbindungen überzuführen. Ebensowenig entwickelt es beim Eintauchen von platiniertem Platin Wasserstoff.

Wie die letzten Versuche ergaben, ist mit einem Material, das eine, wenn auch nur geringe Ueberspannung für Wasserstoff besitzt, schon eine beträchtliche Reduktion zu erreichen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reduktion bei Anwendung einer Kathode mit hoher Ueberspannung noch weiter gehen wird.

Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathode.

Ein Metall, das die Eigenschaft besitzt, den elektrolytischen Wasserstoff nur mit beträchtlicher Ueberspannung zu entwickeln, ist bekanntlich das Blei.

Es sollen daher Reduktionsversuche mit einer Kathode aus diesem Metall ausgeführt werden.

Wie früher, so wurde auch jetzt wieder eine einprozentige Nioblösung durch Auflösen der entsprechenden Menge Niobchlorid in Schwefelsäure hergestellt; auch die Konzentration der Schwefelsäure, die 80% betrug, wurde beibehalten.

Die schwefelsaure Niobchloridlösung wurde, wie schon angeführt, der Elektrolyse unterworfen, wobei eine Bleielektrode von 1 dcm^2 Oberfläche zur Anwendung gelangte.

Die Anodenflüssigkeit bestand aus verdünnter Schwefelsäure.

Das Ergebnis der Reduktion zeigt nachstehende Tabelle:

1. Versuch.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	21°			— 0,509		Vor Stromschluss
		0,1	0,363	— 0,509		Bei „
30 Min.		0,1	0,404	— 0,104		Nach „
1 Std. 30 „		0,1	0,505	— 0,013	40,4	Ueber Nacht unterbrochen
				— 0,073		
2 „		0,1	0,414	— 0,112	85,2	
2 „ 30 „		0,1	0,454	— 0,002	65,6	
3 „ 30 „		0,1	0,495	+ 0,008	64,2	Ueber Nacht unterbrochen
				— 0,016		
4 „		0,09	0,509	+ 0,015	63,3	
4 „ 45 „		0,09	0,570	+ 0,015	53,6	
5 „ 30 „		0,09	0,570	+ 0,015	46,2	
6 „		0,1	0,530	+ 0,025	38,8	
6 „ 45 „		0,1	0,540	+ 0,055	16,6	
7 „ 15 „		0,1	0,560	+ 0,075	11,1	
8 „		0,1	0,560	+ 0,075	5,5	
8 „ 15 „		0,1	0,560	+ 0,075	0	

2. Versuch.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	25°			— 0,510		Vor Stromschluss
		0,5	0,580	— 0,510		Bei „
15 Min.			0,580	— 0,167	64,8	Nach „
45 „			0,621	— 0,086	57,6	
1 Std. 15 „			0,621	— 0,066	47,4	
1 „ 45 „			0,560	— 0,056	37,7	
2 „ 15 „			0,560	— 0,056	32,8	
2 „ 45 „			0,560	— 0,046	26,7	
3 „			0,590	— 0,016	21,9	Anodenflüssigkeit erneuert
3 „ 30 „			0,590	+ 0,015	8,2	
4 „			0,600	+ 0,035	2,6	
4 „ 30 „			0,610	+ 0,045	2,6	
4 „ 45 „			0,610	+ 0,055	2,6	
5 „ 15 „			0,610	+ 0,065	0	
5 „ 30 „			0,610	+ 0,075	0	
5 „ 45 „			0,610	+ 0,075	0	

Die Vermutung, dass sich das Blei für die elektrolytische Reduktion, dank seiner hohen Ueberspannung für Wasserstoff, besonders gut eigne, hat sich vollauf bestätigt.

In Einklang mit dem kolossalen Anstieg des Kathodenpotentiales auf + 0,61 Volt steht auch der Umstand, dass das Eigenpotential der Nioblösung positiver wird und einen das Wasserstoffpotential übersteigenden Wert annimmt. Dies tritt schon nach ungefähr dreistündiger Reduktion ein. Nach einer Elektrolysendauer von $8^1/_4$ Stunden beim ersten Versuch und $5^3/_4$ Stunden beim zweiten Versuch nahm das Eigenpotential der reduzierten Nioblösung einen konstanten Wert von + 0,075 Volt an. Es ist somit um rund 0,1 Volt positiver wie das mit Hilfe der Platinelektrode erreichbare.

Der zweite Versuch, der mit einer konstanten Stromdichte von 0,5 Amp/dcm² durchgeführt wurde, zeigt, dass mit steigender Stromdichte die Stromausnützung geringer wird. Denn bei dem ersten Versuch wurde bei Anwendung einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,1 Amp/dcm² eine maximale Stromausbeute von 85 % und in jenem Falle ein Höchstwert von nur 64 % erreicht. Ausserdem halten sich die Stromausbeuten beim ersten Versuch lange Zeit in der Nähe von 50 %, während sie beim zweiten Versuch rasch auf Werte herabfallen, die um 20 % liegen. So kommt es, dass dort nur 0,8 Amp/Std. zur vollständigen Reduktion nötig waren, hier dagegen ca. 3 Amp/Std. aufgewandt werden mussten.

Die Anwendung höherer Stromdichten hat noch den weiteren Nachteil, dass dadurch die Bildung der Ueberniobsäure in der Tonzelle begünstigt wird. Dass diese infolge Diffusion in den Kathodenraum den Reduktionsvorgang in ungünstiger Weise beeinflusst, habe ich schon bei früheren Versuchen konstatieren können.

Während bei 0,1 Amp/dcm² Stromdichte die Eigenpotentiale stetig positiver werden und schliesslich einen konstanten Wert von + 0,075 Volt erreichen, geht dies nicht mehr so glatt vor sich bei Anwendung höherer Stromdichten. Als sich bei einem Versuche mit 2,0 Amp/dcm² nach zweistündiger Elektrolysendauer ein Gleichgewichtspotential von — 0,046 Volt eingestellt hatte, war kein Ansteigen des Potentiales mehr zu

beobachten, ja es wurde sogar bei weiterer Elektrolyse negativer und sank innerhalb vier Stunden auf — 0,086 Volt herunter. Erst nachdem ich die Ueberniobsäure aus der Tonzelle entfernte und durch frische Schwefelsäure ersetzte, wurde das Eigenpotential wieder positiver und konnte bei mehrmaliger Erneuerung der Anodenflüssigkeit schliesslich den früheren Potentialwert von + 0,075 Volt wieder erreichen. Beim zweiten Versuch, der mit 0,5 Amp/dcm² ausgeführt wurde, war zur Erzielung dieses Potentiales nur mehr ein einmaliges Entfernen der gebildeten Ueberniobsäure notwendig. Die günstigste Stromdichte ist also 0,1 Amp/dcm², da hierbei die Bildung der Ueberniobsäure noch nicht in dem Masse eintritt, dass sie ein regelmässiges Ansteigen der Potentiale verhindern könnte.

Einen auffallenden Unterschied in der zur Reduktion nötigen Strommenge kann man beim Vergleich der Versuche mit Blei- und Platinelektrode konstatieren. Während nämlich bei Benützung einer Bleikathode nur 0,8 bis 3 Amp/Std. benötigt wurden, beanspruchte die Reduktion mit Platinelektrode 9 bis 14 Amp/Std.

Die Differenz ist also eine ausserordentlich grosse. Bedenkt man, dass mit der Bleikathode noch ein bedeutend positiveres Eigenpotential der Nioblösung erzielt wird, so kommt man zu dem Schluss, dass diese ausgezeichnete Reduktionswirkung der Bleikathode unmöglich allein eine Folge ihrer grossen Ueberspannung sein kann. Es muss vielmehr angenommen werden,dass dieses Material den Reduktionsprozess auch katalytisch beschleunigt.

Mehrmals konnte ich bei diesen Reduktionsversuchen mit Bleikathode die Erscheinung beobachten, dass die Reduktion sich nicht wie gewöhnlich durch Braunfärbung zu erkennen gab, sondern dass sich die Lösung violett färbte und selbst bei weiterer Elektrolyse nicht braun wurde. Diese abnorme Färbung war auf unvollständige Reduktion zurückzuführen, die durch Verunreinigungen der Bleielektrode verursacht wurde.

Um einer vollständigen Reduktion der Nioblösung sicher zu sein, ist es vorteilhaft, vor jedem Reduktionsversuch die Bleielektrode in folgender Weise zu behandeln und sofort zur Elektrolyse zu verwenden: die Elektrode wird mit einer Stahlbürste gereinigt und dann in einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2 mit einer Stromdichte von 0,04 Amp/dcm² zuerst

anodisch, dann kathodisch polarisiert. Als Gegenelektrode dient ein kleines Platinblech. Nachdem sich die Bleielektrode mit einer Schicht Bleisuperoxyd überzogen hat, wird die Schwefelsäure erneuert und der Strom umgekehrt. Dadurch wird das Bleisuperoxyd wieder zu metallischem Blei reduziert, das in feiner Verteilung auf der Elektrode haftet.

Durch diese Vorbehandlung der Kathode werden nicht nur für die Reduktion schädliche Körper entfernt, sondern auch die Elektrode selbst wird in einen für die elektrolytische Reduktion günstigen Zustand gebracht. Der feinverteilte Bleiüberzug sowohl, wie die Vorpolarisierung der Elektrode in Abwesenheit des Depolarisators erleichtern dessen Reduktion ausserordentlich.

Es ist interessant, dass bei Benützung einer Bleikathode nicht wie bei der Platinelektrode ein blaues, sondern sofort beim Einschalten des Stromes ein rotbraunes Reduktionsprodukt gebildet wird, das bei weiterer Elektrolyse seine Farbe nur bezüglich der Intensität verändert.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

1. Niobbestimmung.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie früher ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

Analyse I: 0,0836 g Nb_2O_5 in 20 ccm der Lösung
Analyse II: 0,0830 g Nb_2O_5
Mittelwert: 0,0833 g Nb_2O_5
bezw.: 0,0417 g Nb_2O_5 in 10 ccm der Lösung
= 0,0292 g Nb

2. Bestimmung des Sauerstoffverbrauches bei der Oxydation.

10 ccm der Lösung verbrauchten zur Oxydation 5 ccm K Mn O_4-Lsg. = 0,0050 g O

In 0,0417 g Nb_2O_5 sind 0,0125 g O
zur Oxydation verbraucht 0,0050 g O

Der vorliegenden Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoff 0,0075 g O.

Die empirische Formel ergibt sich hieraus zu $\mathbf{Nb_2O_3}$.

Es gehört also das mit Hilfe der Bleikathode durch Reduktion einer schwefelsauren, einprozentigen Niobchloridlösung erhaltene Produkt der dreiwertigen Stufe an. Seine schwefelsaure Lösung ist von rotbrauner Farbe, ohne blauvioletten Stich. Ist dieser zu bemerken, dann ist auf unvollständige Reduktion zu schliessen. Beim Stehen an der Luft oxydiert es sich allmählich zur farblosen fünfwertigen Stufe.

Die Oxydation erfolgt wie nachstehende Titrationen mit Permanganatlösung zeigen, verhältnismässig langsam, im Gegensatz zur blauen Oxydationsstufe, die in wenigen Stunden völlig farblos wird.

Frisch reduzierte Lösung verbrauchte 10 ccm K Mn O_4-Lsg.

nach	1 Tag	9,6	ccm
„	2 Tagen	9,3	„
„	3 „	9,2	„
„	4 „	9,0	„
„	5 „	8,5	„ u. s w.

Da ich stets grössere Mengen des Reduktionsproduktes erhielt, führte ich auch einige Reaktionen damit aus.

Ammoniak oder Natronlauge scheiden einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag ab, der an der Luft zu weisser Niobsäure oxydiert wird.

Schwefelammonium erzeugt eine schmutziggrüne Fällung.
Oxalsäure bewirkt eine tiefdunkelblaue,
Cyankalium eine violette und
Ueberchlorsäure eine grüne Färbung.

Gemäss dem Potential von $\varepsilon_h = + 0{,}075$ Volt vermag es aus Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzen die entsprechenden Metalle abzuscheiden und chromsaure Salze zu Chromiverbindungen zu reduzieren.

Platiniertes Platin in die Lösung getaucht bewirkt Wasserstoffentwicklung, was mit dem das Wasserstoffpotential übersteigenden Potentialwert der Nioblösung in Einklang steht.

Analyse der an der Anode gebildeten Ueberniobsäure.

Schon früher hatte ich Gelegenheit, auf die Bildung der Ueberniobsäure im Anodenraum aufmerksam zu machen, obwohl

sich hier vor Beginn der Elektrolyse reine Schwefelsäure befand. Während des Reduktionsvorganges tritt nämlich auch Wanderung des Niobs an die Anode ein, das hier durch den an der Anode entwickelten, ozonisierten Sauerstoff zu Ueberniobsäure oxydiert wird. Man erhält auf diese Weise eine orangegelbe Lösung. Eine Analyse derselben auf Niob und Sauerstoff sollte das Verhältnis dieser beiden Elemente bestimmen, um feststellen zu können, ob sämtliches in den Anodenraum gelangende Niob zu Ueberniobsäure oxydiert wird.

Die Niobbestimmung wurde wie früher durch Ausfällen mit Ammoniak ausgeführt und ergab folgende Werte:

In 10 ccm der Lösung waren enthalten:

Analyse I 0,0524 g Nb_2O_5

Analyse II 0,0532 g Nb_2O_5 Mittelwert 0,0528 g Nb_2O_5 = 0,0369 g Nb.

Der aktive Sauerstoff der Lösung wurde bestimmt durch Reduktion der Ueberniobsäure mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit $\frac{n}{100}$-Natriumthiosulfatlösung.

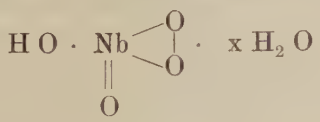
5 ccm der Lösung mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt, ergaben eine Jodabscheidung, die im Mittel 18,0 ccm $\frac{n}{100}$-Thiosulfatlösung verbrauchte. Dieser entsprechen 0,002268 g Jod.

In 10 ccm würden demnach 0,004536 g Jod vorhanden sein, die 0,002268 g Sauerstoff gleichwertig sind und den aktiven Sauerstoff ausmachen.

0,0528 g Nb_2O_5 enthalten	0,0158 g O
Aktiver Sauerstoff der Ueberniobsäure	0,0023 g O
Gesamt-Sauerstoffgehalt	0,0181 g O

Daraus berechnet sich die empirische Formel zu Nb_2O_6, was einem Gehalt von 1 Atom aktiven Sauerstoff entspricht.

Auch in dieser Verbindung betätigen sich nur fünf Valenzen des Niobs und man erhält gemäss dem Gehalt an aktivem Sauerstoff nach Abegg[1]) folgende Konstitutionsformel:



[1]) Abegg III_3, 835.

Die schwefelsaure Lösung der Ueberniobsäure ist ziemlich beständig und erst beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung ein.

Reduktionsversuche in salzsaurer Lösung.

Die bisherigen Reduktionsversuche wurden sämtlich in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Wird hierbei eine platinierte Platinelektrode angewandt, dann tritt nahezu keine Reduktion ein, während mit einer blanken Platinelektrode die $Nb_3 O_7$- und mit einer Bleikathode die $Nb_2 O_3$-Stufe erhalten wird. Die Reduktion geht also hier nur bis zur dreiwertigen Stufe.

Es sollte nun untersucht werden, ob durch Reduktion salzsaurer Nioblösungen eine tiefere Oxydationsstufe erreicht werden kann.

Während die Konzentrationsänderung der Schwefelsäure wegen der Hydrolyse des Niobchlorids eine beschränkte ist, kann mit Salzsäure sowohl eine konzentrierte, wie verdünnte Nioblösung bereitet werden.

Schon Osborne[1]) hat erkannt, dass die Säurekonzentration von Einfluss auf die Reduktion ist und es sei auf das in der Einleitung hierüber Erwähnte verwiesen.

Welche Bedeutung der Konzentration der Salzsäure zukommt, werden die folgenden Versuche zeigen.

Reduktion in konzentriert-salzsauren Lösungen.

Ich stellte mir wieder eine einprozentige Niobchloridlösung in der Weise her, dass ich 4,5 g Niobchlorid in 150 ccm konzentrierter Salzsäure auflöste. Die Auflösung muss in der Kälte vorgenommen werden, da beim Erwärmen der Säure sofort Hydrolyse des Chlorides eintritt.

Da sich das Blei als Kathodenmaterial für schwefelsaure Lösungen so vorzüglich bewährte, werden hier zunächst Reduktionsversuche mit diesem Material ausgeführt. Später soll auch blankes Platin als Kathode benützt werden.

[1]) Am. Journ. of science [3] 30, 331.

1. Mit Bleikathode.

Die Reduktion wurde in der gleichen Weise wie früher vorgenommen, nur wurde als Anodenflüssigkeit verdünnte Chlorwasserstoffsäure angewandt.

Als Bezugselektrolyse für die Potentialmessungen diente die $\frac{n}{10}$-Kalomelelektrode, deren Potential $\varepsilon_h = -0{,}335$ Volt betrug.

Wie sich die Bleielektrode in einer salzsauren Lösung verhielt und wie sie den Reduktionsvorgang beeinflusste, ist aus nachstehender Tabelle zu ersehen.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,550		Vor Stromschluss
		0,1	0,465	+ 0,065		Bei „
1 Std. 30 Min.		0,1	0,475	+ 0,135	50,0	Nach „
2 „		0,5	0,575	+ 0 145	91,6	
2 „ 15 „	21°	1,0	0,585	+ 0,145	58,3	
2 „ 30 „		2,0	0,585	+ 0,145	36,3	
2 „ 45 „	23°	2,0	0,595	+ 0,145	45,0	
3 „ 45 „		1,0	0,585	+ 0,125	7,5*	* Es wird mehr Wasserstoff entwickelt, als der Strom erzeugt.
5 „		1,0	0,585	+ 0,125		

Beim Anblick dieser Tabelle fällt besonders der hohe Sprung des Eigenpotentiales von — 0,550 auf + 0,065 Volt beim Einschalten des Stromes auf. Der Grund dieser Erscheinung wird wohl darin zu suchen sein, dass die Ionenkonzentration des fünfwertigen Niobs sehr gering ist und das Auftreten der Ionen niederer Wertigkeit die potentialbildende Kraft der fünfwertigen Ionen weit übertrifft. Ein solch ausgeprägter Potentialsprung tritt in der schwefelsauren Lösung nicht auf; hier ist ein mehr allmähliches Steigen des Potentiales zu verzeichnen.

In völliger Uebereinstimmung mit diesem raschen Ansteigen des Potentiales geht die Reduktion der Nioblösung mit solcher Schnelligkeit vor sich, dass dieselbe in wenigen Minuten tiefdunkelblau erscheint und bald vollkommen schwarz geworden ist.

An der Kathode wurde ein Potential erreicht, das im Maximum + 0,595 Volt betrug. Die Nioblösung nahm nach beendigter Reduktion ein konstantes Potential von + 0,125 Volt an. Es ist dieses also um 0,05 Volt positiver als das in der schwefelsauren Lösung mit Hilfe der Bleikathode erzielte Eigenpotential.

Während die Bleikathode in der konzentrierten Schwefelsäure wegen der geringen Löslichkeit des Bleisulfates in dieser Säure als unangreifbare Elektrode wirkt, geht ihr diese Eigenschaft in der salzsauren Lösung verloren.

Da das Bleichlorid besonders in der starken Salzsäure verhältnismässig löslich ist, muss bei dem hohen Potential des Bleies eine Reduktion des in der Lösung befindlichen fünfwertigen Niobs auf rein chemischem Wege erfolgen. Das heisst, ohne gleichzeitige Mitwirkung von Strom geht Blei von der Elektrode in Lösung, wobei eine entprechende Menge des fünfwertigen Niobs in die niedere Oxydationsstufe übergeht.

Dass in der Tat eine solche Reduktion eintrat, zeigte ein besonders angestellter Versuch, bei dem das Einbringen eines Bleistreifens in die Nioblösung sofort Blaufärbung bewirkte.

Mit der Annahme dieser rein chemischen Reduktion steht es auch in schönstem Einklang, dass die Stromausbeuten sehr hohe sind, viel höher als sie bei der schwefelsauren Lösung beobachtet wurden. Die in Lösung gegangenen Bleiionen werden durch den Strom wieder an der Elektrode in schwammiger Form abgeschieden, eine Form, die besonders reaktionsfähig ist, sodass immer neue Mengen des Niobchlorides dadurch reduziert werden. Während der ganzen Zeit der gleichzeitigen chemischen und elektrochemischen Reduktion bleibt die Stromausbeute sehr gut. Am Schlusse aber, wenn keine chemische Reduktion mehr stattfinden kann, werden sogar negative Stromausbeuten erhalten, d. h. die im elektrolytischen Apparat erzeugte Wasserstoffmenge ist grösser, als der Angabe des Knallgasvoltameters entspricht. Dies erklärt sich daraus, dass ein Teil des elektrolytisch abgeschiedenen schwammigen Bleies

von der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird, welches Gas sich dem elektrolytisch erzeugten beimischt.

Auffällig ist noch, dass das Eigenpotential bis zu dem hohen Wert von + 0,145 Volt ansteigt, um gegen Schluss der Reduktion auf den niederen Wert von + 0,125 Volt abzufallen. Eine Erklärung lässt sich hierfür ohne weiteres nicht geben.

Die Nioblösung wird bei der Reduktion zunächst blau und schliesslich schwarz. An der Luft oxydiert sie sich allmählich, wobei sie grün, blau und schliesslich farblos wird. Merkwürdig ist, dass Jod nur äusserst langsame Oxydation bewirkt, während Wasserstoffsuperoxyd oder Kaliumpermanganat sofortigen Uebergang in die höhere Stufe hervorrufen. Bei vorsichtiger Zugabe dieser Oxydationsmittel gelingt es ebenfalls, die soeben angeführte Farbenabstufung zu erzeugen.

Die Lösung zeigt folgende Reaktionen:

Ammoniak fällt aus der Lösung einen dunkelblauen, flockigen Niederschlag, der an der Luft alsbald der Oxydation unterliegt.

Chromsäure wird zu Chromisalz, Cupri — zu Cuproverbindungen reduziert. Silbersalze können mit der salzsauren Nioblösung wegen der Abscheidung von unlöslichem Chlorsilber nicht reduziert werden.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

1. Niobbestimmung.

20 ccm der reduzierten Nioblösung wurden mit Perhydrol oxydiert und unter Erwärmen solange mit Ammoniak versetzt, als sich noch Niobsäure ausschied. Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks durch Kochen vertrieben war, brachte ich die niedergeschlagene Niobsäure in üblicher Weise zur Wägung.

Selbst wenn das Filtrat völlig klar erscheint, darf es doch nicht unterlassen werden, es mit Schwefelsäure anzusäuern und zu erwärmen. Hierbei wird sich meist noch ein geringer Niobsäureniederschlag bilden.

Analyse I	Gefunden	0,2625 g Nb_2O_5
Analyse II	„	0,2613 g Nb_2O_5
	Mittelwert	0,2619 g Nb_2O_5
In 10 ccm der Nioblösung sind demnach		0,1309 g Nb_2O_5
		= 0,0917 g Nb.

2. Bestimmung des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffes.

10 ccm der reduzierten Nioblösung verbrauchten zur Oxydation 14,5 ccm K Mn O_4-Lsg.; dieser entsprechen 0,0145 g O.

In 0,1309 g Nb_2O_5 sind	0,0392 g O
Zur Oxydation verbraucht	0,0145 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entspr. Sauerstoffgehalt	0,0247 g O.

Daraus ergibt sich, da Sauerstoff und Niob im Verhältnis von 1,5 : 1 stehen, die empirische Formel zu $\mathbf{Nb_2O_3}$.

Mit der Bleikathode wird also sowohl in schwefelsaurer wie in salzsaurer Lösung ein Reduktionsprodukt erhalten, das der Nb X_3-Stufe angehört.

So gute Dienste das Blei auch in der schwefelsauren Lösung als Kathodenmaterial leistete, so musste ich doch auf seine Verwendung für salzsaure Lösungen verzichten, da es das Reduktionsprodukt verunreinigt. Selbst nachdem ich die Elektrolyse nach beendigter Reduktion noch einige Zeit fortsetzte, vermochte der Strom nicht mehr sämtliches in Lösung befindliches Blei wieder abzuscheiden. Eine Untersuchung des Reduktionsproduktes zeigte, dass dieses stets noch Spuren von Blei enthielt.

Da ich jedoch die Absicht hatte, das Reduktionsprodukt auch in feste Form überzuführen, musste ich, um ein reines Produkt zu erhalten, Versuche mit einem unangreifbaren Elektrodenmaterial ausführen.

2. Mit Platinkathode.

Es gelangte auch hier eine einprozentige Lösung von Niobchlorid in konzentrierter Salzsäure zur Verwendung, deren Reduktion in gleicher Weise wie bei dem vorhergehenden Versuche ausgeführt wurde. An Stelle der angreifbaren Bleielektrode trat eine Platinkathode.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	25°			— 0,560		Vor Stromschluss
		0,1	0,450	— 0,132		Bei „
1 Std.		0,1	0,460	+ 0,095	80,0	Nach „
1 „ 30 Min.		0,5	0,550	+ 0,105	60,5	
1 „ 45 „		1,0	0,575	+ 0,115	40,2	
2 „		2,0	0,585	+ 0,115	20,8	
2 „ 15 „		3,0	0,585	+ 0,115	16,3	
3 „ 15 „		1,0	0,575	+ 0,125	18,0	
5 „ 15 „		1,0	0,575	+ 0,125	5,5	
6 „ 30 „		1,0	0,575	+ 0,125	0	
7 „		1,0	0,575	+ 0,125	0	

Wenn auch der Reduktionsvorgang in diesem Falle nicht mit der Schnelligkeit wie bei Verwendung einer Bleikathode vor sich geht, so ist es doch überraschend, dass das gleiche Eigenpotential wie dort, nämlich + 0,125 Volt erzielt werden konnte. Der Grund dieser Erscheinung wird sofort klar beim Vergleich der Kathodenpotentiale. Sowohl mit Platin- wie mit Bleikathode wurden nahezu die gleichen kathodischen Potentiale erhalten, wodurch eben die Reduktion in ähnlicher Weise verlief.

Der schon beim Blei hervorgehobene Potentialsprung der Nioblösung beim Einschalten des Stromes kann auch hier konstatiert werden, wenn es auch etwas längere Zeit dauert, bis er die gleiche Höhe erreicht.

Wird zur Elektrolyse eine Stromdichte von 0,1 Amp/dcm² angewandt, so ist die Stromausbeute eine sehr gute und beträgt sogar bei Beginn des Versuches 80 %. Mit steigender Stromdichte nimmt natürlich die Ausbeute ab.

Liess schon das gleiche Eigenpotential und die gleiche schwarze Farbe der Nioblösung vermuten, dass auch hier dieselbe Oxydationsstufe vorliegt, so versäumte ich doch nicht, diese auch durch eine Analyse festzustellen.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

1. Niobbestimmung:

Diese geschah wie früher und ergab folgende Werte:

Analyse I 0,2600 g Nb_2O_5 in 20 ccm der Lösung
Analyse II 0,2660 g Nb_2O_5
Mittelwert 0,2630 g Nb_2O_5
oder: 0,1315 g Nb_2O_5 in 10 ccm der Lösung
= 0,0921 g Nb

2. Bestimmung des Sauerstoffverbrauches bei der Oxydation.

10 ccm der Nioblösung verbrauchten 15 ccm K MnO_4-Lsg. zur Oxydation.

Diese entsprechen	0,0150 g O
In 0,1315 g Nb_2O_5 sind	0,0394 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoffgehalt	0,0244 g O.

Hieraus berechnet sich die empirische Formel wieder zu **Nb_2O_3**.

Wie diese Analyse bestätigte, wird sowohl mit Blei- wie mit Platinkathode ein Reduktionsprodukt der Nb X_3-Form erhalten.

Nachdem die Verwendbarkeit verschiedenen Kathodenmaterials untersucht wurde, erübrigt es sich nur noch, auch den Einfluss der Säurekonzentration zu prüfen. Zu diesem Zwecke stelle ich folgenden Versuch in verdünnt-salzsaurer Lösung an.

Reduktion in verdünnt-salzsaurer Lösung mit Platinkathode.

Ich stellte mir eine verdünnt-salzsaure Niobchloridlösung in der Weise her, dass ich 150 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure mit Niobchlorid in der Hitze nahezu sättigte und das in der Kälte abgeschiedene Niobsäurehydrat mit Wasser gerade wieder in Lösung brachte. Die Flüssigkeitsmenge betrug so schliesslich 300 ccm, wovon ich 150 ccm zur Reduktion anwandte. Der Niobgehalt der Lösung betrug 1,5 %.

Den Reduktionsverlauf gibt nachstehende Tabelle an:

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	25°			— 0,635		Vor Stromschluss
		0,1	0,315	— 0,195		Bei „
1 Std. 15 Min.		0,1	0,445	+ 0,065	96,8	Nach „
1 „ 30 „		0,5	0,515	+ 0,095	65,0	
1 „ 45 „		1,0	0,545	+ 0,105	50,2	
2 „	30°	2,0	0,585	+ 0,115	18,3	
4 „		0,5	0,555	+ 0,115	31,2	
5 „ 30 „	28°	0,1	0,505	+ 0,115	21,6	
7 „ 30 „	25°	0,1	0,505	+ 0,125	6,7	
8 „ 45 „		0,1	0,505	+ 0,125	0	

Dieser Versuch bot bezüglich der Potentiale und der Stromausbeuten nichts wesentlich Neues. Auch hier wurde wieder nach beendigter Reduktion ein konstantes Eigenpotential von $\varepsilon_h = + 0{,}125$ Volt erhalten.

Jedoch die Farbe des Reduktionsproduktes wurde nicht wie in der konzentriert-salzsauren Lösung schwarz, sondern blieb, wie auch diese anfangs, rein blau.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob der Farbenunterschied von verschiedenen Oxydationsstufen herrührt.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

1. Niobbestimmung.

Analyse I	gefunden	0,4400 g Nb_2O_5 in 20 ccm der Lsg.
Analyse II	„	0,4412 g Nb_2O_5
Mittelwert		0,4406 g Nb_2O_5
oder		0,2203 g Nb_2O_5 in 10 ccm der Lsg.
		= 0,1543 g Nb.

2. Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation.

10 ccm der Nioblösung verbrauchten zur Oxydation 26,4 ccm K MnO_4-Lsg.

Diese entsprechen	0,0264 g O
In 0,2203 g Nb_2O_5 sind	0,0660 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoffgehalt	0,0396 g O.

Diese Zusammensetzung ergibt eine empirische Formel, in der Sauerstoff und Niob im Verhältnis 1,5 : 1 stehen, also ebenfalls $\mathbf{Nb_2O_3}$.

Es gehört demnach auch dieses blaue Reduktionsprodukt der dreiwertigen Stufe an.

Die Säurekonzentration bewirkt also nur eine Farbenverschiedenheit des Reduktionsproduktes derart, dass in der konzentrierten Säure eine schwarze, in der verdünnten dagegen eine blaue Färbung auftritt. Wenn auch der Unterschied dieser Reduktionsprodukte nicht in einer verschiedenen Oxydationsstufe zu suchen ist, so sind doch Verschiedenheiten

bezüglich des Wassergehaltes vorhanden, wie später noch des Genaueren ausgeführt werden soll.

Bisher gelangten nur Lösungsmittel zur Anwendung, in denen das Niobchlorid mehr oder weniger der Hydrolyse unterliegt. Da dieses Salz auch in absolutem Alkohol löslich ist, bei dem jene zersetzende Wirkung des Wassers ausgeschlossen ist, habe ich auch einen Reduktionsversuch mit diesem Lösungsmittel vorgenommen.

Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Bleikathode.

1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Zur besseren Leitfähigkeit des absoluten Alkohols sättigte ich diesen mit Chlorwasserstoff und löste in 150 ccm dieser Flüssigkeit 4,5 g Niobchlorid auf, sodass ich wieder eine einprozentige Nioblösung hatte.

Da der Bleikathode die energischste Reduktionswirkung zukommt, sollte sie auch hier zunächst benützt werden.

Die Anodenflüssigkeit war ebenfalls salzsaurer absoluter Alkohol.

Ich elektrolysierte mit 0,5 Amp/dcm² während vier Stunden. Es trat jedoch keine Reduktion ein. Bei Zufügen einiger ccm Wasser zeigte sich jedoch alsbald bei der Elektrolyse Braunfärbung. Dieser Versuch gibt uns ein lehrreiches Beispiel für die Notwendigkeit des Wassers zur Reduktion des Chlorides. Wir werden später noch sehen, welche Bedeutung dem Wasser in den Verbindungen mit niederwertigem Niob zukommt.

Ich habe daher ausser mit absolutem, auch mit 95prozentigem Alkohol Versuche angestellt.

2. Versuche mit 95%igem Alkohol.

Zu diesen Versuchen diente ebenfalls mit Salzsäuregas gesättigter 95%iger Alkohol, der zur Bereitung einer einprozentigen Nioblösung benützt wurde.

Die Elektrolyse geschah unter ähnlichen Verhältnissen wie beim vorhergehenden Versuche, nur wandte ich hier zunächst eine geringere Stromdichte an, nämlich 0,1 Amp/dcm².

Schon nach $^1/_4$ stündiger Elektrolysendauer zeigte sich die Verschiedenheit jener beiden Lösungsmittel für die elektrolytische Reduktion aufs deutlichste. Das Auftreten einer rotvioletten Färbung zeigte an, dass hier Reduktion der Nioblösung eingetreten ist. Wie der weitere Verlauf derselben sich gestaltete, ist aus der folgenden Zusammenstellung der Potentiale und Stromausbeuten ersichtlich.

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,485		Vor Stromschluss
15 Min		0,1	0,485	— 0,085		Nach „
45 „		0,1	0,485	+ 0,015	96,0	
1 Std. 15 „		0,5	0,535	+ 0,065	45,0	
1 „ 25 „	21°	1,0	0,585	+ 0,105	12,1	
1 „ 45 „		0,1	0,485	+ 0,115	70,2	
5 „ 30 „		0,1	0,495	+ 0,120	31,7	
6 „ 30 „		0,1	0,505	+ 0,125	25,0	Ueber Nacht unterbrochen.
				+ 0,115		
7 „ 45 „		0,1	0,485	+ 0,125	25,0	
9 „ 15 „		0,1	0,485	+ 0,125	22,2	
9 „ 30 „		0,1	0,485	+ 0,125	16,6	
10 „ 45 „		0,1	0,485	+ 0,125	0	

Die Reduktion verläuft also hier unter ganz ähnlichen Verhältnissen, wie in rein salzsaurer Lösung. Die Kathoden- wie Eigenpotentiale der Nioblösung bewegen sich in ziemlich gleichen Grenzen. Das erreichte Eigenpotential der reduzierten alkoholisch-salzsauren Nioblösung ist vollkommen das gleiche wie früher; nur vor Beginn der Elektrolyse liegt es etwas höher.

Sehr schön kann auch hier das Sinken der Stromausbeute mit zunehmender Stromdichte erkannt werden. Während mit 0,1 Amp/dcm² 96 % erreicht wurden, ging sie mit 0,5 Amp/dcm² auf 45 % und mit 1,0 Amp/dcm² sogar auf 12 % herunter. Wurde hierauf wieder mit 0,1 Amp/dcm² gearbeitet, so stieg die Ausbeute sofort auf 70 %. Da 0,1 Amp/dcm² die rationellste Stromdichte zu sein schien, wurde die weitere Elektrolyse unter diesen Bedingungen durchgeführt, bis die Stromausbeute 0 geworden ist, d. h. bis kein Wasserstoff mehr zur Reduktion verbraucht wurde.

Ein wesentlicher Unterschied gegen früher liegt nur in der verschiedenen Farbe des Reduktionsproduktes. Während in salzsaurer Lösung ein blaues bzw. schwarzes Produkt erhalten wurde, zeigt es in diesem Falle rotbraune Färbung, ganz ähnlich der mit Bleikathode gewonnenen schwefelsauren Reduktionsform.

Obwohl es als ziemlich sicher schien, dass auch hier die dreiwertige Oxydationsstufe vorliegt, so sollte es doch nicht unterlassen werden, diese Annahme durch eine Analyse zu bekräftigen.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

1. Niobbestimmung.

Diese wurde wie in der salzsauren Lösung ausgeführt.

Analyse I	gefunden	0,3224 g Nb_2O_5	in 20 ccm der Lösung
Analyse II	„	0,3216 g Nb_2O_5	
Mittelwert		0,3220 g Nb_2O_5	
oder		0,1610 g Nb_2O_5	in 10 ccm der Lösung
	=	0,1127 g Nb.	

2. Berechnung des Oxydationswertes.

10 ccm der alkoholisch-salzsauren Lösung wurden mit überschüssiger $\frac{n}{100}$-Jodlösung in die fünfwertige Stufe übergeführt, dann mit $\frac{n}{100}$-Thiosulfat bzw. Jod unter Zusatz von Stärke auf Blau zurücktitriert.

Bei der ersten Titration wurden 30,7, bei der zweiten 30,6 ccm, im Mittel also 30,65 ccm $\frac{n}{100}$-Jodlösung zur Oxydation verbraucht.

Diese entsprechen	0,03862 g Jod bzw.
	0,01931 g Sauerstoff
In 0,1610 g Nb_2O_5 sind	0,04803 g O
Zur Oxydation verbraucht	0,01931 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entspr. Sauerstoffgehalt	0,02892 g O.

Das atomistische Verhältnis entspricht wieder einer empirischen Formel $\mathbf{Nb_2O_3}$.

Die Analyse bestätigt also die oben ausgesprochene Vermutung; das alkoholisch-salzsaure Reduktionsprodukt gehört ebenfalls der NbX_3-Stufe an.

Dieses Reduktionsprodukt ist ein äusserst interessanter, zur Demonstration der verschieden gefärbten Oxydationsstufen des Niobs vorzüglich geeigneter Körper.

Bei seiner Oxydation, die an der Luft ziemlich rasch erfolgt, durchläuft es sämtliche bekannten Färbungen der verschiedenen Verbindungsformen jenes Elementes und man sieht gewissermassen, wie das dreiwertige Niob von Stufe zu Stufe übergeht in die Grenzform Selbst braun ($Nb_2 O_3$), wird es bei der Oxydation zunächst grün ($Nb O_2$), dann blau ($Nb_3 O_7$) und schliesslich farblos ($Nb_2 O_5$).

Durch Wasserzusatz wird sofortige Blaufärbung bewirkt. Auch Ammoniak verursacht zunächst diese Farbe, erzeugt jedoch im Ueberschuss zugesetzt, einen braunen Niederschlag.

Da dem Reduktionsprodukt das gleiche Eigenpotential von $\varepsilon_h = + 0{,}125$ Volt wie dem salzsauren Produkt zukommt, zeigt es auch die gleiche Reduktionskraft. Es sei deshalb über sein Verhalten zu Oxydationsmitteln und Metallsalzen auf das über jenen Körper Bemerkte hingewiesen.

Für das Studium des Reduktionsmechanismus der Niobsäure war es von Wichtigkeit, auch eine wässrige Salzlösung der Elektrolyse zu unterwerfen. Da jedoch das Niobchlorid von Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von Niobsäurehydrat, mussten wasserlösliche Salze des Niobs zur Anwendung gelangen. Verbindungen dieser Art sind das Natriumniobat und das Kaliumfluoxyniobat. Es seien zunächst Versuche mit dem ersten Salz angestellt.

Reduktionsversuche mit Natriumniobat.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Niobsäure mit drei Teilen Natriumkarbonat bildet sich das von Rose zuerst dargestellte Salz, das mit Wasser umkristallisiert, die Formel $Na (Nb O_3) \cdot 3 H_2 O$ [1]) besitzt.

Laugt man die Schmelze mit wenig kaltem Wasser aus, so erhält man diese Verbindung rein, die aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden Kristallen gewonnen werden kann.

[1]) Abegg III_3, 828.

Nach Rose löst sich ein Teil des Salzes in 200 Teilen Wasser von 14°, während kochendes Wasser 75 Teile aufzunehmen vermag.

Ich unterwarf nun eine wässrige Lösung des Niobates der Elektrolyse, wobei Stromdichten von 0,1 bis 3 Amp/dcm² angewandt wurden und die Versuchsdauer mehrere Stunden betrug. Es blieben jedoch sämtliche Reduktionsversuche sowohl mit Platin — wie mit Bleikathode erfolglos.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass die Reduktion in Abwesenheit von H-Ionen nicht eintritt.

Um daher das Material der Reduktion zugänglich zu machen, zersetzte ich es durch Kochen mit Salzsäure, wobei die freie Metallsäure niedergeschlagen wird, die jedoch ihrerseits wieder etwas in der Mineralsäure löslich ist. Man erhält so eine rund 0,1 %ige Nioblösung, die durch Dekantieren von dem ungelösten Niederschlag getrennt wurde.

Als Kathodenmaterial wählte ich Blei und als Anodenflüssigkeit verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Es sei hier das Resultat zweier Versuche zusammengestellt, wovon der erste in konzentriert-salzsaurer und der zweite in verdünnt-salzsaurer Lösung ausgeführt wurde.

1. Versuch:

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	20°			— 0,575		Vor Stromschluss
30 Min.		0,1	0,465	— 0,075	45,9	Bei „
1 Std.		0,5	0,525	+ 0,025	26,6	
2 „ 30 „		0,1	0,465	+ 0,045	10,6	* Es wird mehr
3 „ 30 „		0,1	0,465	+ 0,055	10,2	Wasserstoff entwickelt, als der
4 „ 30 „		0,1	0,465	+ 0,055	6,5*	Strom erzeugt.
5 „ 15 „		0,1	0,465	+ 0,055		

2. Versuch:

Zeit	Temp.	Stromdichte in Amp/dcm²	Potential Kathoden-	Potential Eigen-	Stromausbeute in %	Bemerkungen
	21°			— 0,605		Vor Stromschluss
30 Min.		0,1	0,485	+ 0,022	35,5	Nach „
1 Std 30 „			0,495	+ 0,051	25,0	
2 „ 30 „			0,495	+ 0,051	18,3	* Es wird mehr
4 „ 30 „			0,495	+ 0,061	8,3	Wasserstoff entwickelt, als der
5 „ 30 „			0,495	+ 0,061	3,3*	Strom erzeugt.
6 „			0.495	+ 0,061		

Beim ersten Versuch, also in konzentriert-salzsaurer Lösung, tritt nach 10 Minuten Elektrolysendauer eine rein dunkelgrüne Farbe auf, während beim zweiten Versuch, in verdünnt-salzsaurer Lösung, zuerst eine Blaufärbung zu bemerken ist, die allmählich in Grün übergeht.

Da, wie schon früher beobachtet wurde, das Blei in salzsaurer Lösung chemisch auf die Nioblösung einwirkt, wurden schon vor Einfüllen der Nioblösung die Stromzuleitungsdrähte angelegt, sodass sofort bei Berührung der Kathode mit der Lösung Stromdurchgang stattfand. Das Eigenpotential der nicht reduzierten Nioblösung liess sich trotz dieser Versuchsanordnung sehr leicht messen, da ja zu diesem Zwecke nur einige ccm der Lösung in das Hilfselektrodengefäss gebracht werden mussten.

Die Elektrolysendauer war beim ersten Versuch 5 Std. 15 Min. und das erreichte Eigenpotential der Nioblösung betrug $\varepsilon_h = +0{,}055$ Volt. Der zweite Versuch war nach 6 Std. beendigt und ergab ein Potential von $\varepsilon_h = +0{,}061$ Volt, also annähernd das gleiche.

Da die Stromausbeutemessungen wegen des Umstandes, dass das Blei schon rein chemisch reduzierend wirkt, nicht einwandfrei waren, wurde die Beendigung der Reduktion durch Titration mit Permanganat festgestellt. Zwei Proben, die im Verlaufe einer halben Stunde mit Permanganat titriert wurden, verbrauchten die gleiche Menge desselben.

Die grüne Farbe des Reduktionsproduktes, wie das um ca. 0,07 Volt tiefere Potential liessen auf eine neue Oxydationsstufe schliessen.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

Zu Versuch I:

1. Bestimmung des Niobgehaltes:

Analyse I gefunden 0,0272 g Nb_2O_5 in 10 ccm der Lsg.
Analyse II „ 0,0282 g Nb_2O_5
Mittelwert: 0,0277 g Nb_2O_5
= 0,0194 g Nb.

2. Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation.

10 ccm der Lösung verbrauchten zur Oxydation 1,05 ccm K Mn O_4-Lösung = 0,00105 g O.

In 0,0277 g $Nb_2 O_5$ sind	0,00829 g O
Zur Oxydation verbraucht	0,00105 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoffgehalt	0,00724 g O.

Zu Versuch II:

1. Bestimmung des Niobgehaltes:

Analyse I gefunden	0,0300 g $Nb_2 O_5$	in 20 ccm der Lsg.
Analyse II „	0,0304 g $Nb_2 O_5$	
Mittelwert	0,0302 g $Nb_2 O_5$	
oder	0,0151 g $Nb_2 O_5$	in 10 ccm der Lsg.
	= 0,0105 g Nb.	

2. Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation.

20 ccm der Nioblösung verbrauchten zur Oxydation 1,6 ccm K Mn O_4-Lösung,

10 ccm daher	0,8 ccm K Mn O_4-Lösung = 0,0008 g O.
In 0,0151 g $Nb_2 O_5$ sind	0,00452 g O
Zur Oxydation verbraucht	0,00080 g O
Der vorliegenden Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoffgehalt	0,00372 g O

Sowohl beim ersten wie beim zweiten Versuch ist das atomistische Verhältnis von Niob zu Sauerstoff 1 : 2, die empirische Formel folglich: **Nb O_2**.

Es ist also für die Reduktion in diesem Falle gleichgültig, ob konzentrierte oder verdünnte Salzsäure angewandt wird; in beiden Fällen wird ein Reduktionsprodukt der Nb X_4-Stufe erhalten.

In Einklang mit diesem Ergebnis steht sowohl seine grüne Farbe, die bei der Oxydation durch die blaue $Nb_3 O_7$-Stufe hindurchgeht, wie sein Eigenpotential, das einerseits niedriger als das des dreiwertigen, andererseits aber höher ist, als das der $Nb_3 O_7$-Form.

Zur Erklärung der Tatsache, dass bei diesem Prozess nur die vierwertige Stufe erhalten werden kann, könnte man die folgenden Umstände heranziehen:

1. ist die Niobkonzentration eine viel geringere, wie bei den bisher angewandten salzsauren Lösungen und
2. enthält die Lösung noch Alkalichloride.

Es lässt sich allerdings aus diesen Umständen keine bestimmte Vermutung fassen, wenn man nicht annehmen will, dass die Gegenwart der Alkalien die spezifische Metallwirkung der Elektroden, die bei den Reduktionsprozessen eine grosse Rolle spielt, in irgend einer Weise beeinflusst oder modifiziert.

Ein zweites, in Wasser lösliches Salz der Niobsäure ist das schon oben erwähnte Kaliumfluoxyniobat, dessen Reduzierbarkeit schon deshalb untersucht werden sollte, da bereits von Pennington[1]) diesbezügliche Versuche, allerdings nur ganz oberflächlich, ausgeführt wurden.

Versuche mit Kaliumfluoxyniobat.

Diese Verbindung leitet sich vom Niobfluorid NbF_5 ab und stellt eine komplexe Verbindung mit Kaliumfluorid vor. Seine Formel ist $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$. In seiner wässrigen Lösung tritt das aus $NbOF_3$ und zwei Fluorionen gebildete komplexe Anion $[NbOF_5]^{--}$ auf, das sich durch seine Stabilität auszeichnet und die Klasse der Nioboxyfluoride zu den beständigsten Verbindungen des fünfwertigen Niobs macht.

Für die Reduktionsversuche mit diesem Salz benützte ich einen innen mit Paraffin überzogenen Glaszylinder. Durch einen aufgesetzten Kork führten zwei Glasröhren, von denen die eine die Zuleitung zur Kathode und die andere zur Anode aufnahm, die in einem Pergamentdiaphragma untergebracht war. Ausserdem trug der Kork noch die Hilfselektrode und ein Zuleitungsrohr für Kohlendioxyd, das als indifferentes Gas zur Durchmischung der Lösung diente. Die Hilfselektrode bestand aus einem Glasrohr, das an dem in die Lösung tauchenden Ende mit einem Gipspfropfen verschlossen war. In dieses mit $\frac{n}{10}$-KCl-Lösung gefüllte Glasrohr tauchte ein

[1]) Am Soc. 18, 67.

T-Rohr, das die Verbindung mit der Kalomelelektrode herzustellen hatte. Sämtliche Glasröhren des Apparates wurden innen und aussen mit einer Paraffinschicht überkleidet.

Zur Elektrolyse benützte ich eine einprozentige Niobiösung, wozu 4,8 g Kaliumfluoxyniobat in 150 ccm Wasser aufgelöst werden mussten. Als Anodenflüssigkeit diente die gleiche Lösung und als Kathode ein Platinnetz von 1 dcm^2 beiderseitiger Oberfläche.

Die Reduktionsversuche mit diesem Salz hatten nur wenig Erfolg. Vor allen Dingen liessen die gemessenen Potentiale gar keinen Einblick in die vorhandenen Verhältnisse zu, da sie ausserordentlich schwankend waren. Nur soviel liess sich erkennen, dass die bei der Elektrolyse auftretende Abscheidung eines schwarzen Körpers mit einem merkwürdigen Absturz des Eigenpotentiales der Lösung verknüpft war.

Da der Apparat nicht verschlossen werden konnte, so liessen sich auch keine Stromausbeuten messen.

Ebensowenig wie Platin, konnte Blei als Kathodenmaterial eine nennenswerte Reduktion bewirken.

Nach Penningtons[1]) soll nun eine wässrige Lösung des Salzes mit 1 Amp. einen blauen und mit 2 Amp. Stromstärke einen braunen Niederschlag abscheiden.

Mit dem von mir benützten Apparate konnte ich jedoch wegen des Paraffins diese hohen Stromdichten nicht anwenden und führte daher wie jener Forscher die Elektrolyse in einer Platinschale aus. Diese diente gleichzeitig als Kathode, während die Anode, ein kleines Platinblech, sich in einem Pergamentdiaphragma befand.

Aber auch hiermit hatte ich kein Glück. Bei einer Stromdichte von 0,1 Amp/dcm^2 konnte in der wässrigen, einprozentigen Lösung des Salzes nur eine Abscheidung von Niobsäurehydrat bemerkt werden. Selbst bei einer Elektrolysendauer von drei Stunden trat keine Spur von Blaufärbung ein.

Ich steigerte nun die Stromdichte auf 2,0 Amp/dcm^2. Nach $^1/_4$ Stunde konnte ich zwar an der Schalenwandung eine Braunfärbung des Niobsäureniederschlages bemerken, eine Zunahme derselben war jedoch nicht zu konstatieren. Wurde der Strom

[1]) Am. Soc. 18, 67.

unterbrochen oder einige Tropfen Flusssäure zugegeben, so verschwand die braune Farbe momentan. Bei weiterer Zugabe von Flusssäure löste sich auch das ausgeschiedene Niobsäurehydrat wieder auf. Wird die Elektrolyse dieser flusssauren Lösung fortgesetzt, dann kann auch jene Braunfärbung nicht mehr beobachtet werden und selbst Zink und Salzsäure zu derselben gegeben, vermögen keine Reduktion mehr zu bewirken. Freie Flusssäure verhindert also die Reduktion vollständig.

Da die Versuche in wässriger Lösung nahezu erfolglos waren, setzte ich einen Reduktionsversuch in saurer Lösung an.

Ich löste das Oxyfluorid sowohl in konzentrierter wie in verdünnter Salzsäure zu einer einprozentigen Nioblösung auf und versuchte mit diesen beiden Lösungen eine Reduktion zu erzielen. Auch hier schied sich bei Stromdichten von 0,1 bis 2 Amp/dcm^2 reichlich Niobsäurehydrat aus und eine Blau- oder Braunfärbung trat nicht ein Während bei diesen Versuchen die Platinschale als Kathode diente, benützte ich bei einem weiteren Versuche als solche eine Bleielektrode. Die Braunfärbung trat zwar jetzt ein, jedoch war die Menge des braunen Reduktionsproduktes sehr gering gegenüber dem ausgeschiedenen weissen Niobsäurehydrat.

Es dürfte aus diesen Versuchen zu schliessen sein, dass dem komplexen Anion $[Nb\,O\,F_5]^{--}$ eine grosse Beständigkeit zukommt. Erst das an der Kathode durch die Elektrolyse entstandene Alkali vermag eine Zersetzung des Komplexes unter Abscheidung von Niobsäurehydrat zu bewirken. Ist jedoch Flusssäure vorhanden, sodass das Alkali gebunden wird, dann tritt kein Niederschlag mehr ein.

Vielleicht sind die Misserfolge der elektrolytischen Reduktion dieses Oxyfluorides der Gegenwart von Alkalifluoriden zuzuschreiben. Denn schon Osborne[1]) konnte des öfteren die Beobachtung machen, dass diese Fluoride die Reduktion der Niobsäure mit Zink und Salzsäure beeinträchtigen.

Wenn auch mit wässrigen Lösungen des Kaliumnioboxyfluorides bei der Reduktion keine günstigen Resultate erzielt werden konnten, so schien es doch für die Elektrolyse in geschmolzenem Zustande besser geeignet zu sein.

[1]) Am. Journ. of science [3] 30, 331.

Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumnioboxyfluorides.

Die Elektrolyse wurde in einem Platintiegel ausgeführt, der auf einer mit einem entsprechenden Ausschnitt versehenen Asbestplatte sass und als Kathode diente. Die Anode bestand aus einem Platinspatel, der in das durch einen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebrachte Salz eintauchte.

Es wurden 20 g des im Trockenschrank bei 110° getrockneten Salzes eingeschmolzen und dann mit 2 Amp. bei einer Spannung von 10 Volt zwei Stunden lang elektrolysiert.

Da während der Elektrolyse an der Anode stürmische Gasentwicklung stattfand, setzte ich zur Identifizierung des Gases auf den Tiegel einen Helm aus schwer schmelzbarem Glase, der nach oben in ein T-Rohr endigte. Durch dessen nach aufwärts gerichteten Schenkel führte die Anode, die mit Asbest und Wasserglas abgedichtet wurde, während das andere Ende des T-Stückes rechtwinklig nach abwärts gebogen war und in eine Jodkaliumlösung eintauchte. Diese Flüssigkeit wurde deshalb gewählt, weil ich vermutete, dass das entweichende Gas Fluor sein könnte. Und in der Tat konnte ich eine Jodabscheidung konstatieren, ein Zeichen, dass sich Fluor gebildet hatte. Sehr wahrscheinlich fand auch Sauerstoffentwicklung statt, welches Gas jedoch wegen des Fluors nicht nachgewiesen werden konnte.

Die erkaltete Schmelze nahm eine dunkelblaue Farbe an. Sie wurde zur Befreiung von nicht reduziertem Oxyfluorid mit Wasser ausgekocht, wobei ein in allen Säuren, selbst in Königswasser und Fluorwasserstoffsäure, unlösliches Produkt erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 110° stellt es ein schwarzes Pulver mit bläulichem Schimmer dar und ist an der Luft unverändert haltbar. Wird es jedoch im Tiegel erhitzt, so beginnt es plötzlich aufzuglühen und geht unter Sauerstoffaufnahme in Niobsäure über.

Eine Analyse auf Fluor und Kalium zeigte, dass diese Elemente nicht mehr in dem Produkt vertreten waren. Es konnte also nur ein niederes Nioboxyd sein.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

Produkt des 1. Versuches.

0,2314 g des Nioboxydes wurden im Porzellantiegel vorsichtig durch Erhitzen zu Niobpentoxyd oxydiert Das Gewicht des erhaltenen Pentoxydes betrug 0.2429 g. Es trat also eine Gewichtszunahme von 0,0115 g ein, die dem aufgenommenen Sauerstoff entspricht.

In 0,2429 g Nb_2O_5 sind	0,0727 g O	
Sauerstoffaufnahme	0,0115 g O	
Sauerstoffgehalt des Reduktionsproduktes	0,0612 g O	= 26,44 % Sauerstoff
Der Niobgehalt ergibt sich hieraus zu		73,56 % Niob
	Summa	100,00.

Produkt des 2. Versuches:

0,0739 g des Nioboxydes ergaben bei der Oxydation 0,0783 g Nb_2O_5, woraus sich eine Sauerstoffzunahme von 0,0044 g ergibt.

In 0,783 g Nb_2O_5 sind	0,0234 g O	
Sauerstoffaufnahme	0,0044 g O	
Sauerstoffgehalt des Reduktionsproduktes	0,0190 g O	= 25,71 % Sauerstoff
Hieraus		74,29 % Niob.
	Summa	100,00.

Aus dem prozentualen Verhältnis von Niob und Sauerstoff berechnet sich sowohl beim I. wie beim II. Versuch die empirische Formel zu **Nb O_2**.

Es ist also das durch Schmelzelektrolyse des Kaliumfluoxyniobates erhaltene bläulich-schwarze Reduktionsprodukt ein Niobdioxyd, und sein Verhalten stimmt mit dem von Rose[1]) und Delafontaine[2]) gemachten Angaben überein.

Dass diesem Niobdioxyd ein Reduktionspotential zukommt, wurde gegenüber Schwefelsäure in folgender Weise bestimmt: ein mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2 gefülltes Becherglas, in das eine nach oben umgebogene Platinblech-

[1]) Pogg. Ann. 112, 475.

[2]) Arch. sc. phys. et nat. 27, 167.

elektrode eintauchte, wurde in Kombination gebracht mit einer $\frac{n}{1}$-Mercurosulfatelektrode und den hierbei auftretenden Potentialsprung für $Pt/H_2 S O_4$ zu ε_h = — 0,825 Volt gemessen. Hierauf wurden einige Körnchen des Nioboxydes auf die Platinelektrode gegeben und das Potential nun zu ε_n = — 0,590 Volt gefunden. Das Potential wird also bei Gegenwart des Niobdioxydes positiver, was besagt, dass dieser Körper ein schwaches Reduktionsmittel ist.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass bereits Marignac [1]) versuchte, das Kaliumfluoniobat in geschmolzenem Zustande elektrolytisch zu reduzieren. Er konnte jedoch kein Reduktionsprodukt erhalten, sondern nur pulverförmiges, durch Korrosion der Anode entstandenes Platin.

Zusammenstellung der Ergebnisse bei der Reduktion.

Um die einzelnen Oxydationsstufen des Niobs besser miteinander vergleichen zu können und ein klares Bild ihres elektromotorischen Verhaltens zu gewinnen, mögen die Resultate der elektrolytischen Reduktion in übersichtlicher Weise zusammengefasst werden.

Oxydationsstufe	Farbe	Eigenpotential	Reduktionsweise	Kathodenpot während der Elektrolyse
$Nb_2^{III} O_3$	blau bzw. schwarz	+ 0,125 V	Nb Cl_5 in salzsaurer Lsg. mit Blei- od. Platinkathode	0,5 bis 0,59 Volt
$Nb_2^{III} O_3$	rotbraun	+ 0,125 „	Nb Cl_5 in alkoholisch-salzs Lsg. mit Bleikathode	0,5 „ 0,6 „
$Nb_2^{III} O_3$	rotbraun	+ 0,075 „	Nb Cl_5 in schwefels Lsg. mit Bleikathode . . .	0,5 „ 0,6 „
$Nb^{IV} O_2$	grün	+ 0,061 bis + 0,055 V	Natriumniobat + Salzsäure mit Bleikathode . . .	0,46 „ 0,49 „
$Nb^{IV} O_2$	bläulichschwarz	—	Aus K_2 Nb O F_5 durch Schmelzelektrolyse . .	—
$Nb^{IV} O_2 \cdot Nb_2^{V} O_5$	blau	— 0,032 „	Nb Cl_5 in schwefels. Lsg. mit Platinkathode . .	0,2 bis 0,3 „
$Nb^{V} O_5$	farblos	— 0,5 „	—	—

[1]) Z. Elektroch. 12, 197.

Aus dieser Tabelle ergibt sich also, dass mit der Höhe des Kathodenpotentiales auch das Eigenpotential der Nioblösung gesteigert werden kann, sodass die Reduktion zu einer tieferen Oxydationsstufe führt. Je höher das erhaltene Eigenpotential ist, desto grösser ist auch der Wert für das Kathodenpotential und desto tiefer die Oxydationsstufe. Diese steht ihrerseits wieder in Einklang mit der Farbenabstufung. Das rotbraune Produkt der Nb_2O_3-Stufe geht bei der Oxydation zunächst in die grüne NbO_2 —, dann in die blaue Nb_3O_7 — und schliesslich in die farblose Nb_2O_5-Stufe über.

Ein allgemeines Charakteristikum der niederen Niobverbindungen ist ihr Bestreben in die Grenzform überzugehen. Je tiefer die Valenzstufe, desto höher das Eigenpotential bezw. die Reduktionskraft.

Die $Nb^{IV}O_2$ — und die $Nb^{III}{}_2O_3$-Stufe sind unedler als Wasserstoff, d. h. die Neigung dieser Oxydationsstufen in die höhere Stufe überzugehen, ist grösser als die des Wasserstoffes in den Ionenzustand überzugehen. Sie entwickeln daher mit platiniertem Platin Wasserstoff. Diese Eigenschaft kommt der Nb_3O_7-Stufe nicht mehr zu, da sie gegenüber Wasserstoff ein negatives Potential besitzt.

Das Reduktionsprodukt der dreiwertigen Stufe kann sowohl metallisches Silber aus seinen Salzlösungen abscheiden, wie Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung niederschlagen.

In der Einleitung habe ich schon darauf hingewiesen, dass sich die NbX_2-Stufe durch grosse Unbeständigkeit auszeichnet. Und dies ist auch der Grund, warum ich mit Hilfe der elektrolytischen Reduktion diese Stufe nicht erreichen konnte. Der einzige Vertreter dieser Klasse ist bekanntlich das auf trockenem Wege erhaltene Oxyd NbO. Versucht man diesen Körper in Salzsäure zu lösen, so geht er sofort unter Wasserstoffentwicklung in das Oxychlorid $NbOCl_3$ über nach folgender Gleichung:

$$NbO + 3\,HCl = NbOCl_3 + 3\,H.$$

Gegen verdünnte Fluowasserstoffsäure verhält er sich ganz ähnlich. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass die entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen Niobs in wässriger Lösung nicht existenzfähig sind.

Aufschluss über die Unbeständigkeit dieser Oxydationsstufe gibt uns ihr Eigenpotential. Da schon der dreiwertigen Stufe ein Potential von $\varepsilon_h = + 0{,}125$ Volt zukommt, würde das der $Nb X_2$-Form sicherlich + 0,2 Volt erreichen oder gar übersteigen. Es ist nun klar, dass das Nb O infolge seines hohen Eigenpotentiales das Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung zersetzen muss, wobei es selbst in eine höhere Oxydationsstufe übergeht.

Einfluss der Stromdichte.

Bei den vorliegenden Reduktionsversuchen wurde die Stromdichte von 0,1 Amp/dcm² ab gesteigert und dabei ein stetiges Fallen der Ausbeute konstatiert.

Es scheint dies eine Folge der geringen $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration zu sein. Während der Elektrolyse erfährt diese natürlich noch eine Verringerung und es hat sich gezeigt, dass selbst bei 0,1 Amp/dcm² stets Wasserstoffentwicklung während der Reduktion eintritt. Es genügt also schon für diese kleine Stromdichte die Ionenkonzentration des Niobs nicht, um sämtlichen kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff zu verbrauchen. Mit steigender Stromdichte wird natürlich immer mehr Wasserstoff entwickelt und es ist klar, dass dadurch die Ausnützung noch eine geringere sein wird, d. h., dass die Stromausbeute heruntergehen muss.

Es ist möglich, dass unterhalb 0,1 Amp. die Ausbeuten besser werden, doch habe ich solche Versuche nicht mehr angestellt, da ihre Durchführung viel zu viel Zeit beansprucht hätte. Es lässt sich also nichts über das Verhalten bei geringerer Stromdichte als 0,1 Amp/dcm² aussagen. Da aber schon hier in einigen Fällen 96 %ige Stromausbeute erzielt werden konnte, so lässt sich daraus schliessen, dass die Stromdichte, bei der 100 %ige Ausbeute stattfindet, nicht wesentlich kleiner sein wird, als 0,1 Amp.

Einfluss des Kathodenmaterials.

Die Reduktionsversuche, die sowohl an platinierter, wie an blanker Platinelektrode und an Bleikathode studiert wurden,

bestätigten die allgemeine Tatsache, dass mit Zunahme der Ueberspannung für Wasserstoff an dem angewandten Metall auch dessen Reduktionsenergie steigt.

Mit der platinierten Elektrode, die nur sehr geringe Ueberspannung aufweist, konnte nennenswerte Reduktion überhaupt nicht erzielt werden. Das Kathodenpotential erreicht während der Elektrolyse nur den geringen Betrag von + 0,043 Volt bei 0,1 Amp/dcm^2.

An der blanken Platinelektrode wird der Wasserstoff bei Anwendung stark schwefelsaurer Lösung schon unter einem beträchtlichen Druck erzeugt; das Kathodenpotential steigt bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. auf 0,2 bis 0,3 Volt. Dementsprechend setzt die Reduktion verhältnismässig gut ein, erstreckt sich aber nur bis zur Entstehung der Nb_3O_7-Stufe. Noch höher steigt das Kathodenpotential in der salzsauren Lösung und zwar bis zu 0,6 Volt. Unter diesen Bedingungen geht nun die Reduktion bis zur dreiwertigen Stufe.

Bei Blei wird sowohl in schwefel- wie in salzsaurer Lösung ein Kathodenpotential von 0,5 bis 0,6 Volt erzielt, weshalb man mit Hilfe dieses Metalles stets zur NbX_3-Stufe gelangt.

Schon früher hatte ich Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass die Reduktion des fünfwertigen Niobs nicht als eine Ladungsänderung aufzufassen ist, sondern als eine wirkliche Reduktion durch den an der Kathode entwickelten Wasserstoff. Konnte dies schon deshalb vermutet werden, weil die Reduktion nie ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung stattfand, so liessen die zur Reduktion notwendigen, hohen Kathodenpotentiale, die z. B. bei der dreiwertigen Stufe um rund 1 Volt über dem Eigenpotential der Lösung liegen, keinen Zweifel mehr darüber. Die Ladungsänderung erfolgt bekanntlich mit grosser Geschwindigkeit und erfordert ein Kathodenpotential, das nur wenig von dem Eigenpotential verschieden ist. In unserem Falle ist jedoch eine beträchtliche elektrische Arbeit zu leisten, um eine Reduktion zu bewirken. Es muss daraus geschlossen werden, dass die Reduktion des fünfwertigen Niobs nur durch den kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff erfolgt.

Einfluss der Temperatur.

Bei Erhöhung der Temperatur wird die Hydrolyse der Niobverbindung derart beschleunigt, dass bei der Reduktion nur ein schmutziggrüner Niederschlag ausfällt. Ich führte daher sämtliche Reduktionsversuche bei gewöhnlicher Temperatur aus.

Einfluss der Niob- und Säurekonzentration.

Auch bei zu hoher Niobkonzentration tritt bei der Reduktion Hydrolyse unter Abscheidung jenes schmutzig-grünen Niederschlages ein; es hat sich gezeigt, dass eine Lösung, die in bezug auf Niob 1%ig ist, sich am besten zur Reduktion eignet.

Zur Bereitung einer schwefelsauren Nioblösung muss das Niobchlorid in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst werden. Nach dem Erkalten ist jedoch ein Verdünnen der Schwefelsäure auf 80 Vol. % gestattet, ohne dass Hydrolyse der Niobverbindung eintritt.

Konzentriert-salzsaure Nioblösung erhält man durch Auflösen von Niobchlorid in kalter konzentrierter Salzsäure. — Eine schwachsaure Lösung kann nur dadurch erhalten werden, dass man das Chlorid durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Niobsäurehydrat in Wasser aufnimmt und hierzu etwas verdünnte Salzsäure gibt.

Bei Anwendung von Natriumniobat kann sowohl mit konzentrierter wie mit verdünnter Salzsäure gearbeitet werden.

III. TEIL.

Darstellung von Verbindungen mit niederwertigem Niob.

Die bis jetzt bekannten Verbindungen niederwertigen Niobs sind nur auf trockenem Wege darstellbar. Ist schon deren Zahl eine sehr geringe, so ist es bisher überhaupt noch nicht gelungen, eine solche Verbindung aus Lösung abzuscheiden.

Da jedoch die Gewinnung einer Verbindung der tieferen Oxydationsstufen des Niobs nicht nur von hohem Interesse, sondern für die allgemeine Charakteristik des Niobs von grosser Wichtigkeit ist, habe ich es nicht unterlassen, Versuche in dieser Richtung auszuführen.

Ich will gleich vorausschicken, dass die Lösungen der NbO_2- und Nb_3O_7-Stufe so ausserordentlich unbeständig sind, dass es von vorneherein aussichtslos schien, einen Körper dieser Oxydationsform zu erhalten. Dagegen zeigen die Reduktionsprodukte der dreiwertigen Stufe eine grössere Beständigkeit; die folgenden Versuche befassen sich daher nur mit der Darstellung von Verbindungen dieser Art.

Versuche, das Reduktionsprodukt der salzsauren Nioblösung in festem Zustand zu gewinnen.

Bei den Reduktionsversuchen, die ich im zweiten Teile dieser Abhandlnng näher beschrieben habe, erhielt ich, je nachdem die Salzsäure konzentriert oder verdünnt war, eine schwarze oder dunkelblaue, etwa einprozentige Nioblösung.

Um hieraus das Reduktionsprodukt in fester Form abzuscheiden, versuchte ich zunächst ein Verdunsten der Lösung

im Vakuum. Ich benützte zu diesem Zwecke einen Vakuumexsikkator, der sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure wie mit Natronkalk beschickt wurde. Dieser diente zur Bindung des Chlorwasserstoffes und jene zur Absorption des Wasserdampfes. Der Exsikkatordeckel trug in seinem Tubus einen Gummistöpsel mit Hahnrohr und Tropftrichter zum Einfüllen der Nioblösung in eine Porzellanschale.

Da die Lösungen von Verbindungen mit niederwertigem Niob begierig Sauerstoff aufnehmen, war es nötig, die Luft möglichst zu verdrängen und durch ein indifferentes Gas zu ersetzen. Der Exsikkator wurde deshalb zunächst evakuiert, dann Kohlendioxyd einströmen lassen, wieder evakuiert und abermals mit diesem Gase gefüllt. Nachdem auch die Luft aus dem Tropftrichter entfernt war, füllte ich die Lösung in denselben ein und drückte sie durch einen Kohlensäurestrom in die Schale. Hierauf wurde wieder evakuiert und der Exsikkator unter eine Glasglocke gestellt, die oben mit einem Tubus versehen war und mit ihrem abgeschliffenen Rande auf einer Glasplatte ruhte. In dem Tubus befand sich ein Gummistöpsel, der zwei Glasröhren trug, von denen die eine mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung stand. Nachdem sämtliche Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde das offene Glasrohr verschlossen, sodass nur noch soviel Gas nachströmen konnte, als durch Diffusion entwich.

Aber selbst mit dieser Vorsichtsmassregel hatte ich keinen Erfolg. Es konnte zwar an der Schalenwandung eine blaue Kruste des Reduktionsproduktes bemerkt werden, aber noch ehe eine grössere Menge der Lösung verdampfte, war schon Oxydation eingetreten.

Ein Versuch, die reduzierte Nioblösung in einem Jenaer-Kölbchen unter Erwärmen im Chlorwasserstoffstrom einzutrocknen, blieb ebenfalls erfolglos, denn alsbald erschien die Nioblösung farblos.

Da ich das Misslingen des ersten Versuches in dem langsamen Verdunsten der Nioblösung erblickte, baute ich mir für die folgenden Operationen einen heizbaren Vakuumexsikkator.

Ich benützte hierzu die Brühlsche-Vakuumvorlage ohne Einsatz, die bekanntlich ein mit drei Tubussen versehenes

zylindrisches Glasgefäss darstellt. In dieses gab ich konzentrierte Schwefelsäure, die durch eine in dem unteren Tubus sitzende Hahnröhre abgelassen und erneuert werden konnte, ohne dass dabei Luft in den Apparat gelangte. Der diese Röhre tragende Gummistöpsel war durch Paraffin gegen die Einwirkung der Schwefelsäure geschützt. Auf einem niedrigen Glasdreifuss befand sich eine Porzellanschale, die mit Natronkalk gefüllt war. Dieses Absorptionsmittel hatte sich zur Bindung der Salzsäure am besten bewährt. Ein grösserer Glasdreibock trug die zur Aufnahme der Nioblösung bestimmte Porzellanschale und ausserdem eine zur Heizung dienende, flache Glühbirne, deren Zuleitungsdrähte luftdicht durch den oberen seitlichen Tubus eingeführt wurden. Die Drähte wurden innerhalb des Gefässes so lange genommen, dass der Glasdreifuss mit der Birne herausgestellt werden konnte, um ein Entleeren und Beschicken der mit Natronkalk gefüllten Schale bequem zu ermöglichen. Auf den Tubus des Deckels wurde luftdicht ein Tropftrichter aufgesetzt.

Für die Verdrängung der Luft und Einfüllen der Nioblösung gelten genau die gleichen Vorsichtsmassregeln wie oben. Anfangs ist wegen des plötzlichen und stürmischen Siedens der Lösung nur wenig, später jedoch, wenn die Hauptmenge des Chlorwasserstoffes entwichen ist, sehr weitgehend zu evakuieren. Ist dies geschehen, dann wird der Hahn des Verbindungsrohres zur Saugpumpe geschlossen und wenn die Lösung nicht mehr siedet, die Glühbirne eingeschaltet. Es wird nun wieder Salzsäure und Wasser verdampft, die teils von den Absorptionsmitteln aufgenommen werden, teils an der Wandung des Gefässes sich niederschlagen. Die Heizung wird unterbrochen, wenn die Absorption nicht rasch genug mehr erfolgt und zu hohe Drucksteigerung im Apparat eintritt, worauf man wieder längere Zeit die gebildeten Dämpfe absorbieren lässt, um in derselben Weise die Operation solange zu wiederholen, bis die Lösung nahezu verdampft ist.

Inzwischen ist aus einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Vakuumexsikkator sämtliche Luft durch Kohlendioxyd verdrängt worden und sobald das soeben geschilderte Stadium des Verdampfens erreicht ist, wird die Schale mit dem

Reduktionsprodukt möglichst rasch in diesen Exsikkator gebracht. Hierauf wird evakuiert und das Produkt bis zur vollkommenen Trocknung darinnen gelassen. Denn nur in trocknem Zustande ist es einige Zeit haltbar.

Bei der Darstellung dieses Reduktionsproduktes ist vor allem schnelles Arbeiten erforderlich, da sonst bei zu langsamer Verdampfung alsbald Oxydation der Lösung eintreten würde.

Ich erhielt auf diese Weise aus der konzentriert salzsauren Lösung ein schwarzes und aus der verdünnt salzsauren ein blaues Reduktionsprodukt, deren Zusammensetzung im folgenden festgestellt werden soll.

Analyse des blauen Reduktionsproduktes.

Quantitativ zu bestimmen waren Niob, Chlor und Wasser.

Zur Niobbestimmung wurde das Reduktionsprodukt zunächst oxydiert und dann mit ammoniakhaltigem Wasser zersetzt, wobei sich Niobsäurehydrat abscheidet. Damit hierbei keine Verluste an Chlor eintraten, benützte ich folgende Anordnung:

Eine abgewogene Menge des Körpers wurde in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht, einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und rasch mit einem Gummistöpsel verschlossen, der ein mit einem weiteren Kölbchen verbundenes Glasrohr trug. Dieses war zweimal rechtwinklig umgebogen und endigte in dem Zersetzungskölbchen dicht unter dem Stopfen, während sein zweiter Schenkel bis nahe an den Boden des anderen Kölbchens reichte. In diesem befand sich ammoniakhaltiges Wasser, das zur Absorption etwa entweichenden Chlors dienen sollte. Der auf diesem Absorptionsgefäss sitzende Gummistöpsel besass zwei Bohrungen, von denen die eine das erwähnte Verbindungsrohr und die andere ein offenes, dicht unterhalb des Korkes endigendes Glasröhrchen trug, das Verbindung nach aussen herzustellen hatte.

Nach erfolgter Oxydation des Reduktionsproduktes, die durch Erwärmen beschleunigt werden kann, drückt man durch Blasen an dem offenen Glasrohr etwas von der ammoniakhaltigen Flüssigkeit in das Zersetzungskölbchen und erwärmt

dieses schwach. Hierauf spült man den Inhalt der beiden Kölbchen in ein Becherglas, setzt einige Tropfen Salpetersäure und schliesslich unter ständigem Erwärmen solange Ammoniak zu, bis die Niobsäure sich vollständig ausgeschieden hat.

Im Filtrat wird das Chlor in üblicher Weise als Chlorsilber bestimmt.

Zur Wasserbestimmung wird die abgewogene Substanz in ein Porzellanschiffchen gegeben und in einer mit Bleioxyd gefüllten Glasröhre im trocknen Luftstrom erhitzt. Das übergehende Wasser wird in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

	Analyse I	Analyse II
Angewandte Menge	0,3000 g	0,4532 g
Gefunden Nb_2O_5	0,2216 g	0,3346 g
Hieraus Nb	0,1552 g	0,2343 g
Niob in %:	51,73	51,70
Gefunden Ag Cl	0,3695 g	0,5592 g
Hierauf Cl	0,0915 g	0,1385 g
Chlor in %:	30,50	30,55
Angewandte Menge	0,1498 g	0,4200 g
Gefunden H_2O	0,0316 g	0,0887 g
Wasser in %:	21,09	21,11

Mittelwerte: 30,53 % Cl.
51,71 % Nb
21,10 % H_2O

Summa 103,34 %

Hieraus berechnet sich das Verhältnis von Niob : Chlor : Wasser — 1 : 1,5 : 2,12 oder eine empirische Formel: $\mathbf{Nb_2Cl_3 \cdot 4\,H_2O}$ ·

Diese einfache Formel ist jedoch, da Niob in der dreiwertigen Form vorliegt, unmöglich. Es muss vielmehr angenommen werden, dass das vorliegende Produkt hydrolisiert ist und die Restaffinitäten des Niobs durch Hydroxyl abgesättigt sind, wie folgende Formel ausdrückt:

$$Nb_2\,Cl_3\,(OH)_3 \cdot 3\,H_2O \cdot$$

oder auseinandergezogen:

$$2\,Nb\,Cl_3 \cdot Nb_2O_3 \cdot 9\,H_2O.$$

Analyse des schwarzen Reduktionsproduktes.

	Analyse I	Analyse II
Angewandte Substanz	0,2929 g	0,4111 g
Gefunden Nb_2O_5	0,1866 g	0,2611 g
Hieraus Nb	0,1306 g	0,1829 g
Niob in %:	44,58	44,50
Gefunden Ag Cl	0,3993 g	0,5606 g
Hieraus Cl	0,0988 g	0,1387 g
Chlor in %:	33,72	33,74
Angewandte Subsanz	0,1146 g	0,2122 g
Gefunden H_2O	0,0284 g	0,0526 g
Wasser in %:	24,78	24,78

Mittelwerte: 44,54 % Nb
33,73 % Cl
24,78 % H_2O

Summa: 103,05 %.

Das Verhältnis ergibt sich aus dieser Zusammensetzung für Niob : Chlor : Wasser = 1 : 2 : 3, also eine empirische Formel: **$NbCl_2 \cdot 3 H_2O$.**

Diese Formulierung ist jedoch ebenso wie bei dem vorigen Produkt wegen des dreiwertigen Niobs ausgeschlossen und es kann auch hier Hydrolyse angenommen werden, wobei man zu folgender Formel gelangt:

$$Nb_2Cl_4(OH)_2 \cdot 5 H_2O$$

oder auseinandergezogen:

$$NbCl_3 \cdot NbOCl \cdot 6 H_2O.$$

Bei näherer Betrachtung der empirischen Formeln dieser zwei Chloride fällt besonders die Zahl der Wassermoleküle auf, die beim blauen Produkt 4, beim schwarzen 6 beträgt und man denkt sofort an die ähnlichen Verhältnisse des Chromchlorides. Ausserdem tritt diese Verbindung noch in zwei Färbungen auf, ganz entsprechend dem Niobchlorid.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass diese Niobverbindung ein Analogon zu Chrom darstellt und man kann ihr daher folgende Formeln zuschreiben:

$$\left[Nb\begin{matrix}(OH_2)_4\\Cl_2\end{matrix}\right] \cdot Nb\,O\,Cl \text{ (blau)}$$

und $[Nb(OH_2)_6]Cl_3 \cdot Nb\,O\,Cl$ (schwarz).

Nach dieser Auffassung sitzt das Wasser im Komplex und wir haben eine Art Wernerscher Verbindungen.

Das blaue Produkt wäre demnach ein Doppelsalz von Dichlorotetraquoniobchlorid mit Nioboxychlorid und das schwarze die analoge Doppelverbindung von Hexaquoniobchlorid mit diesem Oxychlorid.

Eigenschaften dieser Niobchloride.

In einer trockenen Kohlensäureatmosphäre sind diese Körper einige Zeit haltbar; bringt man sie jedoch an die Luft, dann ziehen sie mit grosser Begierde Wasser an und oxydieren sich ausserordentlich rasch zu Niobsäure.

Von Wasser werden sie mit tiefdunkelgrüner und von Alkohol mit brauner Farbe gelöst. In Aether sind sie unlöslich.

Ammoniak fällt aus ihren wässrigen Lösungen einen braunen, voluminösen Niederschlag, der rasch der Oxydation unterliegt.

Salzsäure zu der Lösung gegeben bewirkt keine Veränderung, während Schwefelsäure zunächst ein blaues Oxydhydrat abscheidet, das sich bald weiss färbt.

Da bei allen diesen Versuchen immer nur sauerstoffhaltige Produkte erhalten wurden, besteht grosse Wahrscheinlichkeit, dass es nicht möglich ist, ein reines Trichlorid aus Lösung abzuscheiden. Um jedoch diesen Körper gewissermassen in einer Verbindung zu fixieren, schien mir die Darstellung von Doppelsalzen angebracht.

Versuche, ein Niobchlorid-Alkalichlorid-Doppelsalz zu gewinnen.

1. Aus konzentriert-salzsaurer Lösung.

Für die Darstellung eines Doppelsalzes aus der reduzierten, konzentriert-salzsauren Lösung konnte von den Alkalichloriden

nur das Lithiumchlorid in Betracht kommen, da die anderen in der konzentrierten Salzsäure nahezu unlöslich sind.

Die Reduktion wurde in üblicher Weise durchgeführt, worauf dann zu der einprozentigen, 150 ccm betragenden Nioblösung 1 g Lithiumchlorid zugesetzt wurde, d. i. ein geringer Ueberschuss der zur Bildung eines Doppelsalzes nötigen Menge.

Diese Lösung wurde mit den gleichen Vorsichtsmassregeln in den Vakuumapparat eingefüllt und wie früher angegeben im Vakuum durch Erwärmen konzentriert.

Selbst nachdem die Flüssigkeit nur mehr wenige Kubikzentimeter betrug, trat doch keine Ausscheidung eines festen Körpers ein und ein weiteres Eindampfen schien aussichtslos, da sich dann zweifellos auch Lithiumchlorid als solches abgeschieden hätte.

Ich machte deshalb einen zweiten Versuch und gab zu der reduzierten Lösung 10 g Lithiumchlorid, also einen beträchtlichen Ueberschuss dieses Salzes. Beim Abdampfen im Vakuum trat nun nach starkem Konzentrieren eine Abscheidung ein. Ich goss die überstehende Lösung ab und trocknete den schwarzblauen Niederschlag im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

Die Analyse dieses Körpers zeigte jedoch, dass kein einheitliches Doppelsalz vorlag, sondern dass bereits eine Auskristallisation des Lithiumchlorides eingetreten war, da nur 6 % Niob gegenüber 60 % Lithium vorhanden waren.

Da ich mit der konzentriert-salzsauren Nioblösung keinen Erfolg hatte, stellte ich Versuche mit einer verdünnt-salzsauren Lösung an, die die Anwendbarkeit mehrerer Alkalichloride gestattet.

2. Aus verdünnt-salzsaurer Lösung.

Nach beendigter Reduktion gab ich in das Elektrolysiergefäss 3 g Ammonchlorid, sodass dieses gegenüber dem Niobchlorid im Ueberschuss vorhanden war. Die Elektrolyse wurde noch solange fortgesetzt, bis das zugegebene Salz vollkommen gelöst war.

Hierauf brachte ich die reduzierte Lösung wieder wie früher in den Vakuumapparat zur Verdampfung. Zum Unterschied gegenüber den vorhergehenden Versuchen trat hier beim Konzentrieren alsbald die Ausscheidung eines blauen Körpers ein.

Trotz wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, diesen Körper zu trocknen und der Analyse zu unterwerfen. Obwohl die Luft aus dem Exsikkator durch Kohlendioxyd verdrängt war, bevor ich die Substanz zum Trocknen hineinbrachte, trat schon nach wenigen Minuten Oxydation ein und der vorher blaue Körper war völlig weiss geworden.

Da die Ausscheidung dieses Produktes bedeutend früher einsetzte, als es beim Abdampfen einer reinen Niobchloridlösung der Fall war, darf wohl vermutet werden, dass hier Doppelsalzbildung stattgefunden hat. Das entstandene Doppelsalz scheint jedoch äusserst unbeständig zu sein.

Versuche mit Kaliumchlorid hatten das gleiche negative Resultat.

Da die Bildung von Doppelsulfaten im allgemeinen leichter erfolgt wie die der Doppelchloride, habe ich noch Versuche in dieser Richtung unternommen.

Darstellung eines Niobsulfat-Alkalisulfat-Doppelsalzes.

Zur Reduktion des Niobchlorides in schwefelsaurer Lösung musste ich bekanntlich eine 80 prozentige Schwefelsäure verwenden. Da jedoch das Kaliumsulfat in dieser starken Säure sehr schwer löslich ist, blieb für die Darstellung eines Doppelsalzes das Ammonsulfat das geeignetste Salz.

Es sei hier erwähnt, dass ein Verdampfen der reduzierten schwefelsauren Lösung ähnlich wie bei der salzsauren ausgeschlossen ist, denn erstens wären die Versuche wegen der Schwerflüchtigkeit der Schwefelsäure ziemlich aussichtslos und dann dürfen diese reduzierten schwefelsauren Nioblösungen nicht erwärmt werden, da sonst sofortige Zersetzung eintreten würde. Es blieb also nur die Darstellung eines Doppelsalzes übrig, die auch vorzüglich gelungen ist.

Die besten Erfolge erzielte ich in folgender Weise: nachdem vollständige Reduktion der Nioblösung eingetreten war, gab ich 10 g Ammonsulfat zu und elektrolysierte noch solange, bis dieses Salz sich vollkommen gelöst hatte. Als Kathodenmaterial diente Blei.

Diese so vorbereitete Lösung brachte ich nun in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Vakuumexsikkator und evakuierte sehr weitgehend. Nach mehrstündigem Stehen an einem kühlen Orte, schied sich das Doppelsalz als rotbrauner Niederschlag ab.

Zur Entfernung der Mutterlauge ist es vorteilhaft, folgende Vorrichtung zu benützen. Eine an eine Pumpe angeschlossene Saugflasche trägt luftdicht in ihrem Tubus einen Vorstoss, in dessen oberer, weiten Oeffnung eine mit Gummiring abgedichtete Tonzelle sitzt. Aus dieser wird die Luft durch einen raschen Kohlensäurestrom möglichst verdrängt und unter ständiger Zuleitung dieses Gases das durch Dekantieren von der überstehenden Lösung befreite Doppelsalz eingefüllt. Hierauf wird auf die Tonzelle ein zweiter Vorstoss gasdicht aufgesetzt und dessen Rohrende mit einem geöffneten Kohlensäureapparat verbunden, sodass also das Produkt sich ständig in einer Kohlensäureatmosphäre befindet. In dem Masse wie Kohlendioxyd wegdiffundiert, strömt wieder neues Gas aus dem Apparat zu. Die Saugpumpe wird alsdann geöffnet und der Körper wird bald von der Hauptmenge der anhaftenden Mutterlauge befreit sein. Ist dies eingetreten, dann wird der obere Vorstoss für einen Augenblick heruntergenommen und das Doppelsalz zur Entfernung etwa noch vorhandenen Ammonsulfates zunächst mit 80 %iger Schwefelsäure, dann zu deren Beseitigung mit absolutem Alkohol und schliesslich zum raschen Trocknen mit Aether ausgewaschen. Der Vorstoss wird wieder aufgesetzt und noch kurze Zeit evakuiert. Zur vollkommenen Befreiung von aller Feuchtigkeit wird das Doppelsalz auf einen Tonteller gebracht und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Es stellt dann ein schönes rotbraunes Pulver dar, das an trockner Luft längere Zeit haltbar ist.

Von Wasser wird es mit brauner Farbe gelöst, die jedoch infolge Oxydation rasch blau, grün und schliesslich farblos wird.

Ammoniak bewirkt sofortige Blaufärbung, ebenso Salzsäure.

In absolutem Alkohol und Aether ist es nahezu unlöslich; von wasserhaltigem Alkohol dagegen wird es in ziemlicher Menge aufgenommen.

Dass dieses Produkt wirklich der dreiwertigen Stufe angehört, wurde durch Titration mit Permanganat unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre festgestellt.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

0,3521 g der Substanz wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst und einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben.

Zur Oxydation verbraucht

14 ccm K Mn O_4-Lösung = 0,0140 g O Sauerstoff.

Die Niobanalyse ergab 0,1169 g Nb_2O_5 = 0,0819 g Niob = 23,26 % Niob.

In 0,1169 g Nb_2O_5 sind 0,0350 g O

Zur Oxydation verbraucht 0,0140 g O

Der Oxydationsstufe entsprechender Sauerstoffgehalt 0,0210 g O = 5,97 % Sauerstoff.

Aus den Prozentzahlen für Niob und Sauerstoff berechnet sich ein atomistisches Verhältnis von 1 : 1,5, woraus hervorgeht, dass das Niob in der vorliegenden Verbindung dreiwertig ist.

Analyse des Doppelsalzes.

Quantitativ bestimmt wurden Niob, Schwefelsäure und Ammoniak. Der Wassergehalt ergab sich aus der Differenz von 100. Zur Bestimmung des Niobs und der Schwefelsäure wurde eine abgewogene Menge der Substanz in Wasser gelöst und durch Zusatz einiger Tropfen Perhydrol oxydiert. Das Ausfällen des Niobs geschah in der gewohnten Weise mit Ammoniak bei Gegenwart von Salzsäure. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als Baryiumsulfat bestimmt.

Der Ammoniakgehalt wurde auf titrimetrischem Wege festgestellt, durch Zersetzen der Substanz mit Natronlauge und Auffangen des entweichenden Ammoniaks in $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure.

Das Ergebnis der Analysen war folgendes:

	Analyse I	Analyse II
Angewandte Substanz	0,3877 g	0,3872 g
Gefunden Nb_2O_5	0,1290 g	0,1286 g
Hieraus Nb	0,0903 g	0,0901 g
Niob in %:	23,29	23,25
Gefunden $BaSO_4$	0,5596 g	0,5589 g
Hieraus SO_4	0,2302 g	0,2300 g
SO_4 in %:	59,37	59,40
Angewandte Substanz	0,7293 g	0,4550 g
Angewandte Säure	20 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4	20 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4
Verbrauchte Säure	17 „ „	10,6 „ „
Hieraus NH_4	0,0306 g	0,0191 g
NH_4 in %:	4,18	4,20

Mittelwerte: 23,27 % Nb
4,19 % NH_4
59,38 % SO_4
13,16 % H_2O
100,00

Aus diesem Verhältnis ergibt sich die Formel des Doppelsalzes zu:

$$Nb_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O.$$

Nach dieser Formel haben wir es mit keinem einfachen Niobammoniumsulfat zu tun. Ammonium und Niob stehen zwar im Verhältnis von 1 : 1, die Verbindung enthält jedoch ausserdem noch 1 Mol. Schwefelsäure und nur 6 Mol. Wasser. Dies zeigt uns an, dass den schwefelsauren Lösungen des dreiwertigen Niobs komplexe Niobschwefelsäuren zugrunde liegen.

Schlussbetrachtungen.

Das Niob und seine analogen Elemente Vanadin und Tantal sind ein treffliches Beispiel für das allgemeine Gesetz, dass mit steigendem Atomgewicht bei den Gruppen der geraden Horizontalreihen die Existenzfähigkeit der niederen Oxydationsstufen abnimmt. Zahlreiche Verbindungen niederwertigen Vanadins sind bekannt und die Valenzabstufung dieses Elementes geht sogar bis zu VX_2-Stufe. Das Niob dagegen vermag in Lösung nur mehr in der dreiwertigen Stufe aufzutreten und das Tantal wesentlich nur fünfwertig. Die Reduzierbarkeit der Grenzform nimmt also vom Vanadin zum Tantal ab.

Während es beim Vanadin verhältnismässig leicht gelingt, Verbindungen der niederen Oxydationsstufen zu gewinnen, ist die Darstellung der Verbindungen niederwertigen Niobs schon mit grossen Schwierigkeiten verbunden. So kennt man z. B. ein Vanadintrichlorid $V Cl_3 \cdot 6 H_2 O$ und ein Vanadisulfat $V_2 (SO_4)_3$; bei Niob ist es mir jedoch nicht gelungen, ein reines Hexahydrat herzustellen, sondern ich erhielt eine Verbindung von der Formel $Nb Cl_3 \cdot Nb O Cl \cdot 6 H_2 O$. Bei dem Vanadichlorid ist zwar auch schon merkliche Hydrolyse eingetreten, aber wie diese Zusammensetzung lehrt, ist sie bei der analogen Niobverbindung viel weitgehender.

Ausserdem tritt bei den Verbindungen niederwertigen Niobs die Komplexbildung deutlich zutage. Das schwefelsäurehaltige Niobammonsulfat, $Nb_2 (SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 6 H_2 O$, lässt keinen Zweifel darüber, dass das dreiwertige, durch Reduktion mit Bleikathode erhaltene Produkt, aus dem jenes Doppelsalz gewonnen wurde, Niobschwefelsäuren darstellt, ähnlich wie die entsprechenden Chrom- und Vanadinschwefelsäuren.

Die Komplexbildung des Niobs findet eine weitere Stütze bei der Annahme, dass dem schwarzen und blauen Niobchlorid analoge Zusammensetzung wie dem wasserhaltigen Chromchlorid zukommt. Dieses bildet bekanntlich mit Wasser zwei verschiedene komplexe Verbindungen, nämlich das blaue $[Cr\ (OH_6)_6]\ Cl_3$ und das grüne $\left[Cr \begin{matrix} Cl_2 \\ (OH_2)_4 \end{matrix}\right] Cl$. Dem blauen Chromchlorid wäre demnach das schwarze $[Nb\ (OH_2)_6]\ Cl_3$ · Nb O Cl und der grünen Chromverbindung das blaue $\left[Nb \begin{matrix} (OH_2)_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right]$ · Nb O Cl gegenüberzustellen.

In diesen Formeln kommt gleichzeitig auch die schon oben erwähnte weitgehende Hydrolyse dieser Verbindungen zum Ausdruck.

Diese Niobverbindungen dürften im Molybdän, das als Glied der VI. Gruppe im periodischen Systeme auf Niob folgt, ein Analogon finden und Chilesotti[1]) hat bereits ähnliche Vermutungen ausgesprochen.

Das Ergebnis meiner Versuche über die verschiedenen Oxydationsstufen des Niobs, steht also völlig in Einklang mit den Eigenschaften dieses Elementes, die nach seiner Stellung im periodischen Systeme zu erwarten waren. Ausserdem konnten neue Analogieverhältnisse zwischen dem Niob und Vanadin einerseits und dem Niob und Chrom andererseits konstatiert werden.

---

[1]) Z. Elektroch. 12, 197.

Zusammenfassung.

Die elektrolytische Reduktion der Niobsäure hat ergeben, dass es bei Variation der Versuchsbedingungen gelingt, drei Oxydationsstufen des Niobs zu erhalten:

1. Die $Nb_3 O_7$-Stufe, aus der durch Auflösen von Niobchlorid in Schwefelsäure erhaltenen Nioblösung mit Platinelektrode.
2. Die $Nb O_2$-Stufe,
   a) aus der durch Zersetzen von Natriumniobat mit Salzsäure erhaltenen Nioblösung mit Bleielektrode.
   b) durch Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumfluoxyniobates.
3. Die $Nb_2 O_3$-Stufe, aus der schwefelsauren Lösung des Niobchlorides mit Bleielektrode und aus der salzsauren Lösung desselben Salzes mit Blei- oder Platinelektrode.

Aus der salzsauren Lösung des dreiwertigen Niobs konnten zwei verschiedene wasserhaltige Niobchloride und aus der schwefelsauren Lösung ein schwefelsäurehaltiges Niobammonsulfat gewonnen werden.